

PROCESSOS DE INJEÇÃO DE CO₂ EM FORMAÇÕES CARBONÍFERAS

ANA ISABEL MOREIRA ANDRADE GOMES

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL — ESPECIALIZAÇÃO EM GEOTECNIA

Orientador: Professor Doutor Luís Manuel Ribeiro e Sousa

JUNHO DE 2010

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA CIVIL 2009/2010

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

Tel. +351-22-508 1901

Fax +351-22-508 1446

✉ miec@fe.up.pt

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ feup@fe.up.pt

🌐 <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia Civil - 2009/2010 - Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2010.*

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respectivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão electrónica fornecida pelo respectivo Autor.

Aos meus Pais e Irmãos

É impossível um homem aprender aquilo que ele acha que sabe

Epicteto

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho contou ao longo do tempo e a diversos níveis com a colaboração indispensável de muitas pessoas a quem a autora não pode deixar de manifestar o seu profundo e sincero agradecimento.

- Ao Professor Doutor Luís Ribeiro e Sousa, orientador da dissertação, pelo incentivo e pela disponibilidade sempre manifestada na definição de directrizes e na sugestão de elementos de apoio à investigação.

- Ao Professor Doutor Eurípedes do Amaral Vargas Jr., pela partilha de uma vasta bibliografia sobre a matéria em estudo.

- À Doutora Rita Leal e Sousa, pela colaboração na análise e gestão do risco de armazenamento de CO₂.

- A todos os professores de Geotecnia, que para além dos conhecimentos transmitidos, fomentam os laços entre alunos, e entre professores e alunos.

- Às minhas amigas de sempre Carmen e Catarina.

- À minha recente amiga Susana, pela amizade crescente transmitida ao longo do tempo.

- A todas as pessoas presentes nas muitas horas passadas na sala de Geo e por aí, em especial: João Carneiro, Marco, João dos Montes, David, Ivo e Leandro. Ao João Lobão pelo carinho e boa disposição.

- A todas as verdadeiras Amizades não referidas, que apesar de menos presentes neste processo, foram e são importantes no meu desenvolvimento pessoal.

- À minha Avó Aida e à minha Avó Ivete pelo carinho e ensinamentos partilhados.

- Aos meus Pais, Zé e Ana, pelo carinho transmitido e pela paciência em aturarem os meus dias-não. Aos meus Irmãos, Zé Mário e Zé Pedro, por porem a minha própria paciência à prova.

RESUMO

Todos os bens e serviços produzidos numa economia estão directa ou indirectamente associados ao uso de energia e, de acordo com o tipo de combustível utilizado, com as emissões de Gases de Efeito de Estufa (em inglês, Greenhouse Gases – GHG). Devido à sua contribuição para o aumento da concentração destes gases, as actividades humanas são consideradas responsáveis pelas alterações climáticas que constituem uma das mais sérias ameaças ambientais à escala global, com fortes impactos ao nível social, económico e ambiental.

Desde há alguns anos, generalizou-se, um pouco por todo o mundo, a noção de que é necessário desenvolver rapidamente estratégias que tenham em consideração o controlo e a redução das emissões de GHG. O Protocolo de Quioto é um dos documentos chave nesta matéria, pois nele se encontra registado um conjunto de rígidos compromissos que os países assinantes estão obrigados a cumprir.

A redução das emissões deverá acontecer em várias actividades económicas, através de algumas acções como a reforma dos sectores da energia e dos transportes, o aumento da eficiência das unidades industriais, a protecção da floresta, e a captura e armazenamento geológico de gases. De entre os vários GHG, o dióxido de carbono (CO₂), é o mais abundante e é aquele cujo armazenamento subterrâneo envolve menos riscos, dados os seus menores níveis de perigosidade.

A presente dissertação procura apresentar as tecnologias mais eficazes disponíveis no mercado para os processos antecedentes ao armazenamento (captura e transporte do CO₂), bem como as soluções mais seguras para o armazenamento propriamente dito.

É dada particular atenção ao armazenamento geológico em formações carboníferas. São para isso estudadas algumas propriedades relevantes do carvão como a porosidade e a permeabilidade, e também parâmetros de resistência e de deformabilidade. Organizou-se numa base de dados um conjunto de resultados de ensaios, obtidos por investigadores da área do carvão, que caracterizam as propriedades com mais relevo para o armazenamento. Apresenta-se sob a forma gráfica a gama de valores em que cada propriedade tipicamente varia.

São, ainda, traçadas metodologias para a avaliação do risco envolvido no armazenamento do CO₂, para os casos em que a injecção é feita em jazidas de carvão não exploráveis e em minas de carvão abandonadas. Recorre-se ao uso de Redes Bayesianas (BN) para proceder à análise e gestão do risco.

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de Carbono, Armazenamento, Carvão, Risco, Redes Bayesianas.

ABSTRACT

All goods and services produced in an economy are directly or indirectly associated with the use of energy and, according to the type of fuel used, with the emission of Greenhouse Gases (GHG). Because of its contribution to the increased concentration of these gases, human activities are considered responsible for climate change. Climate change is one of the most serious environmental threats to the world, with serious social, economic and environmental impacts.

In the last decades, people from almost all over the world have started to have the notion that it is necessary to quickly develop strategies that take into account the control and reduction of GHG emissions. The Kyoto Protocol is one of the key documents in this regard, once it establishes a rigid set of commitments that signatory countries are obliged to observe.

The emissions reduction should occur in different economic activities, by some measures such as the reorganization of the energy and transport systems, the increase of industrial plants efficiency, the protection of forest, and the capture and geological storage of gases. Among the various GHG, carbon dioxide (CO₂) is the most abundant and is the one whose underground storage involves less risk, given its lower levels of dangerousness.

The present dissertation aims to present the most effective technologies available in the market for background processes to storage (capture and transport of CO₂), as well as the more secure solutions for storage itself and in particular for the geological storage in carboniferous formations.

Therefore, some relevant properties of coal as the porosity and permeability are studied, as well as parameters of resistance and deformability. A set of laboratory and in situ tests results obtained by researchers in the coal area, which characterize the properties with more emphasis on storage, was organized in a database. The range of values in which each property typically varies, is presented in graphic form.

There are also outlined methodologies for the assessment of risk involved in storage of CO₂, with a particular focus on cases where the injection is made into unminable coal seams and in abandoned coal mines. Bayesian Networks (BN) are used for risk assessment and risk management.

KEYWORDS: carbon dioxide, storage, coal, risk, Bayesian Networks.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
 1. INTRODUÇÃO	 1
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2. OBJECTIVOS DA DISSERTAÇÃO	3
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	3
 2. ESTUDO DOS PROCESSOS ASSOCIADOS À CAPTURA, TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO DE CO₂	 5
2.1. GENERALIDADES	5
2.2. ENQUADRAMENTO	7
2.2.1. O DIÓXIDO DE CARBONO E O CICLO DO CARBONO	7
2.2.2. O EFEITO DE ESTUFA	10
2.2.3. CONSEQUÊNCIAS DO AQUECIMENTO GLOBAL	13
2.3. FONTES DE EMISSÃO DE CO ₂	16
2.3.1. ACTUAIS FONTES DE EMISSÃO DE CO ₂	20
2.3.2. FUTURAS FONTES DE EMISSÃO DE CO ₂	21
2.4. CAPTURA DE CO ₂	21
2.4.1. CAPTURA PÓS-COMBUSTÃO	22
2.4.2. CAPTURA PRÉ-COMBUSTÃO	24
2.4.3. CAPTURA COMBUSTÃO “OXY-FUEL”	25
2.4.4. INFLUÊNCIA DOS SISTEMAS DE CAPTURA NO DESEMPENHO DAS CENTRAIS ELÉCTRICAS	26
2.5. TRANSPORTE DE CO ₂	30
2.5.1. TRANSPORTE POR GASODUTOS	30
2.5.2. TRANSPORTE POR NAVIOS	31
2.5.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS ALTERNATIVAS	32
2.6. ARMAZENAMENTO DE CO ₂	33
2.6.1. ARMAZENAMENTO EM FORMAÇÕES CARBONÍFERAS	35
2.6.2. ARMAZENAMENTO EM JAZIDAS DE GÁS E PETRÓLEO	37

2.6.3. ARMAZENAMENTO EM FORMAÇÕES SALINAS	39
2.6.4. ARMAZENAMENTO NOS OCEANOS	40
2.6.5. PROJECTOS EXISTENTES.....	40

3. ARMAZENAMENTO DE CO₂ EM FORMAÇÕES CARBONÍFERAS

45

3.1. GENERALIDADES.....

45

3.2. O CARVÃO E AS FORMAÇÕES CARBONÍFERAS

46

3.2.1. GÉNESE DO CARVÃO.....

46

3.2.2. OS VÁRIOS TIPOS DE CARVÃO

47

3.2.3. FACTORES GEOLÓGICOS QUE CARACTERIZAM AS FORMAÇÕES CARBONÍFERAS.....

49

3.3. PROPRIEDADES E PROCESSOS RELEVANTES PARA O ARMAZENAMENTO DE CO₂

51

3.3.1. PROPRIEDADES DE IDENTIFICAÇÃO GEOLÓGICA.....

51

3.3.2. PROCESSOS ASSOCIADOS AO ARMAZENAMENTO DE CO₂.....

55

3.4. BASE DE DADOS SOBRE FORMAÇÕES CARBONÍFERAS

56

3.4.1. ESTRUTURA E METODOLOGIA SEGUIDA NA BASE DE DADOS.....

56

3.4.2. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

58

4. RISCOS ASSOCIADOS AO ARMAZENAMENTO DE CO₂ EM FORMAÇÕES CARBONÍFERAS.....

67

4.1. GENERALIDADES.....

67

4.2. RISCOS ASSOCIADOS ÀS FASES ANTERIORES AO ARMAZENAMENTO

70

4.2.1. REALIZAÇÃO DE POÇOS.....

70

4.2.2. RETIRADA DE ÁGUA E PRODUÇÃO PRIMÁRIA DE METANO

74

4.2.3. INJECCÃO DE CO₂ COM OU SEM PRODUÇÃO SECUNDÁRIA DE METANO

75

4.2.4. DIAGRAMA RESUMO – RISCOS ASSOCIADOS ÀS FASES ANTERIORES AO ARMAZENAMENTO

78

4.3. RISCOS ASSOCIADOS AO ARMAZENAMENTO – POTENCIAIS MECANISMOS DE FUGA

79

4.3.1. ARMAZENAMENTO EM JAZIDAS NÃO EXPLORADAS

79

4.3.2. ARMAZENAMENTO EM MINAS ABANDONADAS

81

4.3.3. POÇOS

84

4.4. PREVENÇÃO DO RISCO POR MONITORIZAÇÃO

88

4.4.1. TECNOLOGIAS DE MONITORIZAÇÃO DE TAXAS DE INJECCÃO E PRESSÕES

89

4.4.2. TECNOLOGIAS DE MONITORIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO SUBTERRÂNEA DO CO₂.....

90

4.4.3. TECNOLOGIAS DE MONITORIZAÇÃO DA INTEGRIDADE DOS POÇOS DE INJEÇÃO DO CO ₂	90
4.5. METODOLOGIAS DE ANÁLISE E DE GESTÃO DO RISCO	92
4.6. USO DE REDES BAYESIANAS (BN)	95
4.7. DESENVOLVIMENTO DE UMA BN APLICADA AO SEQUESTRO DE CO₂.....	99
 5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS DE DESENVOLVIMENTOS FUTUROS.....	 103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Os processos de captura e armazenamento de CO ₂ (Adaptado de NETL, 2007).....	6
Figura 2.2 – Diagrama de fases do CO ₂ (Adaptado de Chang, 1981)	7
Figura 2.3 – Diagrama de Densidade vs Temperatura (e Pressão), para CO ₂ (Bachu, 2003)	8
Figura 2.4 – Ciclo do Carbono (Adaptado de Kirby, 2008)	10
Figura 2.5 – Efeito de Estufa (Adaptado de CO ₂ CRC, 2010)	11
Figura 2.6 – Emissões e intensidade de carbono da China entre 1980 e 2006 (Adaptado de Zeng, 2008)	13
Figura 2.7 – Opções estratégicas para reduzir as emissões de GHG (Adaptado de Enkvist, 2007)....	15
Figura 2.8 – Emissões Mundiais de GHG em 2005 (Adaptado de Herzog, 2009).....	16
Figura 2.9 – Peso das emissões dos principais GHG, na Europa em 2007 (Lipor, 2010)	17
Figura 2.10 – Consumos de Energia Primária (IEA, 2006; Eurostat, 2004)	17
Figura 2.11 – Consumos de Energia Primária (PORDATA, 2010).....	18
Figura 2.12 – Carvão no consumo de energia primária, em Portugal, 2004 (DGEG, 2005 em Teixeira, 2006)	18
Figura 2.13 – Produção de Electricidade por Tipo de Combustível (IEA, 2006; Eurostat, 2004).....	19
Figura 2.14 – Carvão na produção de electricidade, em Portugal, 2006 (REN, 2007 em Teixeira, 2006)	19
Figura 2.15 – (a) Central eléctrica a combustíveis fósseis; (b) Captura Pós-Combustão; (c) Captura Pré-Combustão; (d) Combustão “Oxyfuel” (Adaptado de IPCC, 2005).....	22
Figura 2.16 – Captura Pós-Combustão (Adaptado de NETL, 2007)	23
Figura 2.17 – Captura Pré-Combustão (Adaptado de NETL, 2007).....	24
Figura 2.18 – Combustão “Oxyfuel” (Adaptado de NETL, 2007).....	26
Figura 2.19 – Evolução do Rendimento das Centrais a Carvão (Teixeira, 2006)	26
Figura 2.20 – Influência do Rendimento nas Emissões de CO ₂ de uma Central a Carvão (Teixeira, 2006)	27
Figura 2.21 – Penalização na eficiência por introdução de tecnologias de CCS (Adaptado de IEA, 2007)	28
Figura 2.22 – Captura de CO ₂ em centrais eléctricas (IPCC, 2005)	30
Figura 2.23 – Transporte por Gasodutos (Araújo, 2007; CO ₂ Capture Project, 2010)	31
Figura 2.24 – Transporte por Navios (Araújo, 2007; CO ₂ -Shipping, 2010)	32
Figura 2.25 – Custo das várias alternativas de transporte, em função da distância (IPCC, 2005)	32
Figura 2.26 – Evolução dos vários mecanismos de aprisionamento do CO ₂ (IPCC, 2005).....	35
Figura 2.27 – Armazenamento em formações carboníferas com ECBMR (IEA, 2008)	36

Figura 2.28 – Chão e tecto (Adaptado de Cramez, 2006)	36
Figura 2.29 – Vistas tridimensional e corte vertical de minas (Met-Chem, 2010; LIP, 2010)	37
Figura 2.30 – Armazenamento em jazidas de petróleo com EOR (CO ₂ CRC, 2010).....	37
Figura 2.31 – Extracto de planta da Mina Morozini Norte, Brasil (Gonzatti, 2007).....	38
Figura 2.32 – Projecto Sleipner (IPCC, 2005).....	41
Figura 2.33 – Projecto In Salah (IPCC, 2005).....	42
Figura 2.34 – Projecto Weyburn (Chalaturnyk e Whittaker, 2006).....	43
Figura 3.1 – Variação em algumas propriedades do carvão com o rank (Suárez-Ruiz [et al.], 2008) .	47
Figura 3.2 – Os vários tipos de carvão: localização em profundidade e composição (Oliveira, 1997)	48
Figura 3.3 – Os vários tipos de carvão: fotografias (Adaptado de Coal, 2010)	48
Figura 3.4 – Perfis estratigráficos típicos de formações carboníferas (Gonzatti, 2007)	49
Figura 3.5 – Slikensides (Engineers, 2010; Classes, 2010)	50
Figura 3.6 – Diques e soleiras (Creation, 2010; Wikipédia, 2010d).....	50
Figura 3.7 – Aquíferos (Creation, 2010; Wikipédia, 2010d)	50
Figura 3.8 – Detalhes da porosidade do carvão (Silva, 2005; Gonzatti, 2007)	52
Figura 3.9 – Ilustração esquemática das fissuras do carvão: (a) vista em planta; (b) corte vertical (Laubach [et al.], 1998).....	53
Figura 3.10 – Diagrama de acoplamentos (Vargas, 2008)	56
Figura 3.11 – Distribuição da população por tipo de carvão	58
Figura 3.12 – Distribuição da população por país de origem das amostras	58
Figura 3.13 – Porosidade [%]	59
Figura 3.14 – Permeabilidade [md]	59
Figura 3.15 – Peso Volúmico [kN/m ³].....	59
Figura 3.16 – Velocidade Ultra-Sons [m/s].....	60
Figura 3.17 – Velocidade Ondas VP [m/μs]	60
Figura 3.18 – Velocidade Ondas VS [m/μs]	60
Figura 3.19 – Compressão Uniaxial [MPa].....	61
Figura 3.20 – Índice de Carga Pontual [kPa]	61
Figura 3.21 – Módulo de Deformabilidade [GPa]	61
Figura 3.22 – Coeficiente de Poisson.....	62
Figura 3.23 – Coesão de Pico [MPa].....	62
Figura 3.24 – Ângulo de Atrito de Pico [°]	62
Figura 3.25 – Coesão Residual [MPa].....	63
Figura 3.26 – Ângulo de Atrito Residual [°]	63

Figura 3.27 – Parâmetro m do Critério HB.....	63
Figura 3.28 – Parâmetro mb do Critério HB.....	64
Figura 4.1 – Fugas de CO ₂ (IEA, 2009; IPCC, 2005)	67
Figura 4.2 – Reservatório com vários estratos de selagem (Adaptado de Duguid [et al.], 2007)	68
Figura 4.3 – Fuga de CO ₂ – Crystal Geyser, Utah, USA (Holloway [et al.], 2005, em IEA, 2009)	69
Figura 4.4 – Representação esquemática de um poço totalmente cimentado (Adaptado de Murray, 1993, em Myer, 2003)	71
Figura 4.5 – Representação esquemática de um poço parcialmente cimentado com cavidades (Adaptado de Murray, 1993, em Myer, 2003)	72
Figura 4.6 – Linhas de fluxo da água, aquando do alívio da pressão (Adaptado de Myer, 2003)	73
Figura 4.7 – Aumento da cavidade e fracturação do carvão (Adaptado de Myer, 2003)	73
Figura 4.8 – Deslocamento ao longo de falha que atravessa o reservatório (Adaptado de Desroches [et al.], 2006).....	74
Figura 4.9 – Representação esquemática da evolução de pressões numa mina abandonada (Piessens, Dusar, 2002).....	75
Figura 4.10 – Deslocamento ao longo de falha que atravessa o reservatório (Adaptado de Bildstein [et al.], 2008).....	76
Figura 4.11 – Modelo para simulação da injeção de CO ₂ (Adaptado de Rutqvist [et al.], 2006).....	77
Figura 4.12 – Resposta hidráulica e mecânica, após 30 anos de injeção (Adaptado de Rutqvist [et al.], 2006).....	77
Figura 4.13 – Potencial para deslizamentos e hidrofracturação (Adaptado de Rutqvist [et al.], 2006).....	77
Figura 4.14 – Potenciais mecanismos de fuga (Adaptado de Benson, 2005).....	79
Figura 4.15 – Mecanismos potenciais de fuga do CO ₂ (Adaptado de IPCC, 2005)	80
Figura 4.16 – Representação simplificada da geometria de uma mina (Adaptado de Piessens e Dusar, 2003a)	81
Figura 4.17 – Representação esquemática da geometria de uma mina: Realidade vs Modelo (Adaptado de Piessens e Dusar, 2003b)	82
Figura 4.18 – Representação esquemática dos três modos de armazenamento de CO ₂ numa mina de carvão (Adaptado de Piessens e Dusar, 2003a)	82
Figura 4.19 – Evolução dos processos de transferência de CO ₂ e água entre a mina e o maciço envolvente (Adaptado de Piessens e Dusar, 2003b).....	83
Figura 4.20 – Efeito do CO ₂ no cimento (Celia, [et al.], 2006).....	84
Figura 4.21 – Potenciais caminhos de fuga ao longo de poços (Gasda [et al.], 2004 em Celia, [et al.], 2006)	85
Figura 4.22 – Migração e caminhos de fuga potenciais do CO ₂ (Celia, [et al.], 2006)	86
Figura 4.23 – Metodologia global de análise da integridade do poço (Adaptado de Desroches, 2009).....	86
Figura 4.24 – Análise da performance e do risco (Gerard [et al.], 2006).....	87

Figura 4.25 – Monitorização, um processo dinâmico (Adaptado de Duguid [et al.], 2007)	88
Figura 4.26 – Teste de integridade do poço (Bridge7, 2010).....	90
Figura 4.27 – Fases de um processo FMEA (2005)	93
Figura 4.28 – Árvore de eventos típica (Faber, 2005).....	94
Figura 4.29 – (a) Esquema simplificado dum sistema anti-incêndio; (b) árvore de falhas do sistema (Longo, 2007)	94
Figura 4.30 – Representação de uma BN (Sousa, 2010)	95
Figura 4.31 – Diagrama de influência de uma BN (Sousa, 2010).....	96
Figura 4.32 – Diagrama de Influência devido à presença de água num túnel (Sousa [et al.], 2009) ...	96
Figura 4.33 – BN para os problemas devidos à presença de água num túnel (Sousa [et al.], 2009) ..	97
Figura 4.34 – Diagrama com o cálculo das probabilidades P(Scenario) (probabilidades em %) (Sousa [et al.], 2009).....	98
Figura 4.35 – BN para Análise de Risco no armazenamento de CO ₂	99
Figura 4.36 – Diagrama mostrando cálculos de probabilidade (Características das formações – razoável; Estado dos poços – bom; Existência de falhas – desconhecido).....	101
Figura 4.37 – Diagrama mostrando cálculos de probabilidade (Características dos estratos sedimentares – razoável; Características das formações carboníferas – más; Estado dos poços – bom; Existência de falhas - Sim)	102

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 – Potencial de Aquecimento Global (Pereira, 2010).....	12
Quadro 2.2 – Carbono Equivalente (Pereira, 2010).....	12
Quadro 2.3 – Eficiência Térmica de Centrais Termoeléctricas (Adaptado de IEA, 2007).....	28
Quadro 2.4 – CO ₂ Emitido, Capturado e Evitado em função das tecnologias de captura (Adaptado de IEA, 2007).....	29
Quadro 3.1 – Lista das variáveis utilizadas na Base de Dados.....	57
Quadro 4.1 – Técnicas de monitorização da distribuição subterrânea do CO ₂	91
Quadro 4.2 – P (HABL)	97
Quadro 4.3 – P (SHABL).....	97
Quadro 4.4 – P (SHP HABL, SHABL).....	98
Quadro 4.5 – P (ILAL)	98
Quadro 4.6 – P (FE2)	98
Quadro 4.7– P (S SHP, ILAL, FE2).....	98
Quadro 4.8 – Características dos Estratos Sedimentares.....	100
Quadro 4.9 – Características do Carvão.....	100
Quadro 4.10 – Características Combinadas	100
Quadro 4.11 – Características dos Poços	100
Quadro 4.12 – Existência de Falhas	100
Quadro 4.13 – Fuga de CO ₂	100
Quadro 4.14 – Risco	100
Quadro 4.15 – Consequências (Utilities)	100

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BN – Bayesian Network (Rede Bayesiana)

CCS – Carbon Capture and Storage (Captura e Armazenamento de Carbono)

Ceq – carbono equivalente

CER – Certificados de Emissões Reduzidas

CFC – clorofluorcarboneto

CH₄ – metano

CO – monóxido de carbono

CO₂ – dióxido de carbono

C_xH_y – composto hidrocarboneto genérico

DEA – dietanolamina

DEC – Departamento de Engenharia Civil

E – módulo de elasticidade [GPa]

ECBMR – Enhanced Coalbed Methane Recovery

EOR – Enhanced Oil Recovery

ETA – Event Tree Analysis

EU ETS – European Union Greenhouse Gas Emission Trading System

FMEA – Failure Modes and Effects Analysis

FMECA – Failure Modes, Effects and Critically Analysis

FTA – Fault Tree Analysis

GHG – Greenhouse Gases (Gases de Efeito de Estufa)

GSI – Geological Strength Index

GWP – Global Warming Potential (Potencial de Aquecimento Global)

H₂ – hidrogénio

H₂O – água

HB – Hoek-Brown

HFC – hidrocarboneto fluorado

IEA – International Energy Agency

IGCC – Integrated Gaseification Combined Cycle (Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada de Carvão)

IPCC – International Panel on Climate Change

kgp – quilograma equivalente de petróleo

LIP – Laboratório de Instrumentação e Física Experimental de Partículas

LPG – Liquefied Petroleum Gases (Gás Liquefeito de Petróleo)

LULUFC – Land-Use, Land-Use Change and Forestry

MC – Mohr-Coulomb

MEA – monoetanolamina

n – porosidade

N₂ – azoto

N₂O – óxido nitroso

NETL – National Energy Technology Laboratory

NGCC – Natural Gas Combined Cycle (Ciclo Combinado de Gás Natural)

O₂ – oxigénio

P – pressão [atm]

PC – Pulverized Coal (Carvão Pulverizado)

PFC – hidrocarboneto perfluorado

PIB – Produto Interno Bruto

PNAC – Plano Nacional para as Alterações Climáticas

ppmv – partes por milhão em volume

SACS – Saline Aquifer CO₂ Storage (Armazenamento de CO₂ em Aquíferos Salinos)

SF₆ – hexafluoreto de enxofre

T – temperatura [°C]

t – toneladas

TEA – trietanolamina

tep – tonelada equivalente de petróleo

UE-25 – União Europeia, a 25 países

UNEP – United Nations Environment Programme

UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change

USA – United States of America

V_t – volume total

V_v – volume de vazios

W – peso total da amostra de rocha

W_s – peso apenas da fracção sólida da amostra de rocha

γ – peso volúmico

γ_d – peso volúmico seco

1

INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Em meados do século XVIII reuniu-se, em Inglaterra, um conjunto de factores que impulsionaram a Primeira Revolução Industrial: abundantes recursos naturais, capital económico e humano, e uma transformação agrária. O progresso tecnológico proporcionou grandes avanços, o tecido produtivo foi completamente reformulado, e iniciou-se, assim, o uso intensivo de máquinas. Nas décadas que se seguiram, a revolução alastrou-se um pouco por toda a Europa e mais tarde pelo mundo. Desde então os combustíveis fósseis são usados de forma continuada pelas indústrias de produção dos mais variados bens e por centrais de geração de electricidade.

A queima de combustíveis fósseis emite grandes quantidades de Gases de Efeito de Estufa (GHG), sendo o dióxido de carbono (CO₂) o mais abundante. A emissão destes gases para a atmosfera faz com que o fenómeno natural de retenção de calor na Terra – Efeito de Estufa – seja agravado, provocando, em primeira instância, mudanças no clima. As mudanças de clima, por sua vez, desencadeiam um conjunto muito mais vasto de alterações relacionadas com o funcionamento dos ecossistemas, com o ordenamento do território, ou mesmo com a organização do tecido empresarial.

O Secretário-geral das Nações Unidas, Ban Ki-moon, afirmou que “hoje, todas as Nações reconhecem que as Alterações Climáticas requerem uma resposta global e a longo prazo, alinhada com as últimas descobertas científicas e compatível com o crescimento económico e com a equidade social” (Lynch, 2007).

Principalmente nos países desenvolvidos, já há alguns anos que se começou a ter consciência disso mesmo e várias medidas têm sido levadas a cabo no sentido de controlar as consequências do agravamento do efeito de estufa. No seguimento de uma série de eventos iniciados com a Toronto Conference on the Changing Atmosphere, no Canadá em Outubro de 1988, surge em 1997 o Protocolo de Quioto. Nele registaram-se um conjunto de compromissos assinados por cerca de cento e setenta e cinco países (UNFCCC, 1998).

A repartição de encargos em medidas para mitigação do problema possibilitaria que não houvesse prejuízo em nenhum sector específico. Contudo, o desenvolvimento de políticas nesta área deverá ser estrategicamente planeado num controlo efectivo dos sectores responsáveis pelos GHG (PNAC, 2002).

Para que cada país controle e acompanhe os seus níveis de emissões, é necessária a definição de estratégias integradas de controlo assentes na identificação das actividades chave sobre as quais é necessária uma intervenção. Cada país deverá definir e implementar políticas e medidas, enquadradas pelos instrumentos internacionais, numa perspectiva de limitar e reduzir as suas emissões de GHG, devendo obedecer a critérios de (PNAC, 2002):

- eficácia ambiental;
- eficiência económica;
- preservação da competitividade das empresas;
- criação de emprego;
- exequibilidade política e administrativa.

Estas medidas e políticas terão necessariamente impactos socio-económicos que afectarão, de forma diferenciada, os vários ramos de actividade. Só a quantificação rigorosa desses impactos permitirá definir políticas sustentadas de controlo do nível de emissões que compatibilizem o melhor possível os objectivos do desenvolvimento da economia e os compromissos assumidos (Marques, 2002).

Conceitos como energias renováveis e eficiência energética são, de facto, formas possíveis para resolver o problema, mas reconhece-se que aplicados isoladamente não são capazes de o fazer. Para além disso, a introdução de tecnologias mais eficientes nas indústrias, em número significativo, é algo que demora muito tempo, sendo por isso considerada uma medida de médio/longo prazo. Como medida mais imediata sugere-se, então, o armazenamento geológico, oceânico e biológico de CO₂ (IPCC, 2005).

O armazenamento geológico é o processo que sucede a captura e o transporte de CO₂. A captura é realizada em grandes fontes deste gás, e o transporte acontece desde a fonte até reservatórios que sejam capazes de reter o CO₂ durante centenas ou milhares de anos. Este sistema tecnológico é chamado de Captura e Armazenamento de Carbono, ou em inglês, Carbon Capture and Storage (CCS).

As emissões de CO₂ por parte dos sectores habitacional, comercial e de transportes são consideráveis nos países desenvolvidos. No entanto, a pequena dimensão destes sectores quando considerados individualmente e o seu cariz móvel (transportes) ou dinâmico (habitação e comércio), fazem com que a captura do CO₂ emitido por estas fontes não seja, ainda, lógica e rentável.

Os reservatórios actualmente tidos como os mais adequados são campos de gás e petróleo (extintos ou não), aquíferos salinos, o fundo do oceano, e, com mais relevo para o presente trabalho, as formações carboníferas.

A utilização de formações carboníferas como reservatório geralmente acontece quando o carvão já não é explorável por estar a profundidades demasiado elevadas, por motivos de segurança, ou quando se pretende aumentar a pressão da cavidade para se proceder de forma mais eficaz à extracção do metano (CH₄) adsorvido nos poros e fissuras do carvão (do inglês, Enhanced Coalbed Methane Recovery – ECBMR). Esta última situação tem a vantagem de reduzir os custos, ou mesmo tornar o processo economicamente rentável, uma vez que o CH₄ pode ser comercializado.

Para que se consiga realizar o armazenamento de grandes volumes de CO₂ e a velocidades aceitáveis, é necessário que o maciço tenha alguma permeabilidade. Há, porém, outro problema, relacionado com a necessidade de se obter a estanqueidade do produto armazenado. Uma estanqueidade *absoluta* pode ser obtida quando os produtos são isolados, como no caso de cavidades em formações salinas, ou por congelação de uma zona do maciço envolvente (Sousa e Quintanilha de Menezes, 1993).

A logística de captura, transporte e armazenamento do CO₂ não é trivial, estando envolvidos em todas as fases riscos de vazamento (Geraque, 2008). As tecnologias de captura e transporte encontram-se num estado de desenvolvimento mais maduro do que o armazenamento. A selecção adequada do reservatório conjugada com um programa de monitorização para detectar problemas, um sistema de regulação e o uso adequado de métodos de remediação, permitem considerar que os riscos ambientais, de saúde e de segurança do armazenamento geológico de CO₂ são muito reduzidos (IPCC, 2005). A análise das características do reservatório e dos possíveis mecanismos de fuga do CO₂ armazenado

deve, portanto, ser cuidadosamente efectuada, dado que um acidente em que o CO₂ atinja a atmosfera pode afectar directamente a saúde humana e animal. Além disso, eventuais vazamentos podem causar no meio subterrâneo a dissolução de CO₂ na água, a modificação química desta, impactos sobre ecossistemas e modificação do equilíbrio químico do solo (alteração nos vegetais e na vida microbiana no solo).

Seria importante, analisar também o risco financeiro de um empreendimento deste tipo, contudo esse estudo não se insere no âmbito do presente trabalho.

1.2. OBJECTIVOS DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação tem como objectivos o estudo do sistema tecnológico envolvido no processo de captura e armazenamento de CO₂, a análise dos parâmetros do carvão com mais relevo para o armazenamento de CO₂ nesta rocha, e a avaliação do risco associado à injecção e sequestro do CO₂ nas ditas formações carboníferas.

A dissertação enquadra-se num projecto de investigação intitulado Risk Analysis Assessment of CO₂ Injection Process in Carboniferous Formations que envolve as seguintes entidades: China University of Mining and Technology (Beijing), State Key Laboratory for Deep Geomechanics and Underground Engineering, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Este projecto é financiado pelo Ministério dos Negócios Estrangeiros da República Popular da China.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação é constituída por cinco capítulos, e uma lista de referências bibliográficas, para além de um índice de texto, de figuras e de quadros, resumos, e agradecimentos.

O Capítulo 1 corresponde à presente introdução. Nos Capítulos 2 e 3 é feita uma revisão de conhecimentos no que respeita aos fenómenos associados à captura, transporte e armazenamento do CO₂, e em especial ao armazenamento em formações carboníferas. O Capítulo 2 inicia-se por um enquadramento da problemática das emissões de GHG, em particular do CO₂, para a atmosfera e as consequências que daí advêm. São descritas as fontes estacionárias que mais GHG emitem, as quais serão mais adequadas à instalação de sistemas de CCS. As alternativas de tecnologias de captura e de transporte são analisadas, bem como os vários tipos de reservatórios, nomeadamente: formações carboníferas, jazidas de gás ou petróleo, formações salinas e o fundo dos oceanos. No Capítulo 3 são descritas as propriedades do carvão relevantes para o sequestro de CO₂, e os fenómenos que ocorrem devido a esse sequestro. A caracterização de parâmetros físicos e geomecânicos é essencial quando se pretende utilizar um maciço carbonífero como reservatório de CO₂. Assim, é também neste capítulo feita a recolha de valores típicos de algumas grandezas, a organização dos mesmos numa base de dados e estabelecem-se análises estatísticas simples com os vários resultados obtidos.

O Capítulo 4 é dedicado ao risco associado ao sequestro em formações carboníferas. Enunciam-se, primeiramente, quais os riscos para a saúde pública, de segurança e ambientais. Analisam-se os principais mecanismos de fuga e as formas de prevenção de acidentes por monitorização, para as situações de cavidades em minas abandonadas e de utilização de estratos carboníferos não minados. Efectuam-se, ainda, algumas análises de risco recorrendo ao uso de Redes Bayesianas.

Por fim, no Capítulo 5, encontram-se algumas conclusões do trabalho e perspectivas de desenvolvimentos futuros.

2

ESTUDO DOS PROCESSOS ASSO- CIADOS À CAPTURA, TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO DE CO₂

2.1. GENERALIDADES

A grande maioria da comunidade científica concorda que as alterações climáticas têm uma relação estreita com o aumento da concentração dos GHG na atmosfera, nomeadamente do CO₂, se bem que existem alguns investigadores que não partilham da mesma opinião. Regista-se, então, que se está perante um assunto sujeito a alguma controvérsia, razão pela qual se procurou sempre utilizar fontes o mais credíveis possível.

O IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change – é um organismo internacional constituído por climatologistas e conselheiros governamentais de todo o Mundo. Em 2007, recebeu o prémio Nobel da Paz pelo trabalho desenvolvido na identificação das causas do aquecimento global. É considerado por muitos como conservador, porque os seus relatórios têm de reflectir a opinião consensual de todos os intervenientes.

Há várias formas de mitigação das emissões de GHG para a atmosfera, no entanto, o sequestro de grandes quantidades de carbono em formações geológicas é apresentado actualmente como uma das formas mais eficazes e com resultados visíveis mais rapidamente. A Figura 2.1 reúne, de forma esquemática, as principais fontes e alguns dos locais de armazenagem possíveis.

O sequestro terrestre/biológico aparece referido na imagem; este consiste na transformação de CO₂ em oxigénio (O₂), através da fotossíntese realizada pelas plantas. Os volumes de CO₂ capturados desta forma são inferiores aqueles que se conseguem por armazenamento geológico. Ainda assim, o IPCC sugere que se invista na (re)florestação e controlo da desflorestação para potenciar este sumidouro.

O armazenamento geológico exige que se construam instalações de captura em grandes fontes emissoras de CO₂, tais como centrais de produção de electricidade ou fábricas de cimento, aço, etanol, entre outras. É também possível actuar no combustível, isto é, ao invés de se proceder à captura do CO₂ após a combustão do carvão ou do gás natural, é possível retirar primeiramente, em unidades industriais dedicadas, o carbono presente nos mesmos. O CO₂ capturado é depois transportado por condutas ou navios (os últimos não representados na Figura 2.1), para locais de armazenamento subterrâneo. A maior parte dos mecanismos relacionados com esta tecnologia não são novos, pois eles já são empregues pela indústria petrolífera, por entidades de gestão e distribuição de gás natural, por algumas indústrias do ramo alimentar, entre outros. A novidade está na integração de todos eles em perfeita sinergia, e no motivo que deu origem ao desenvolvimento desta solução: dar resposta não a

uma necessidade material e concreta, mas constituir uma medida de preservação sustentável da habitabilidade do planeta.

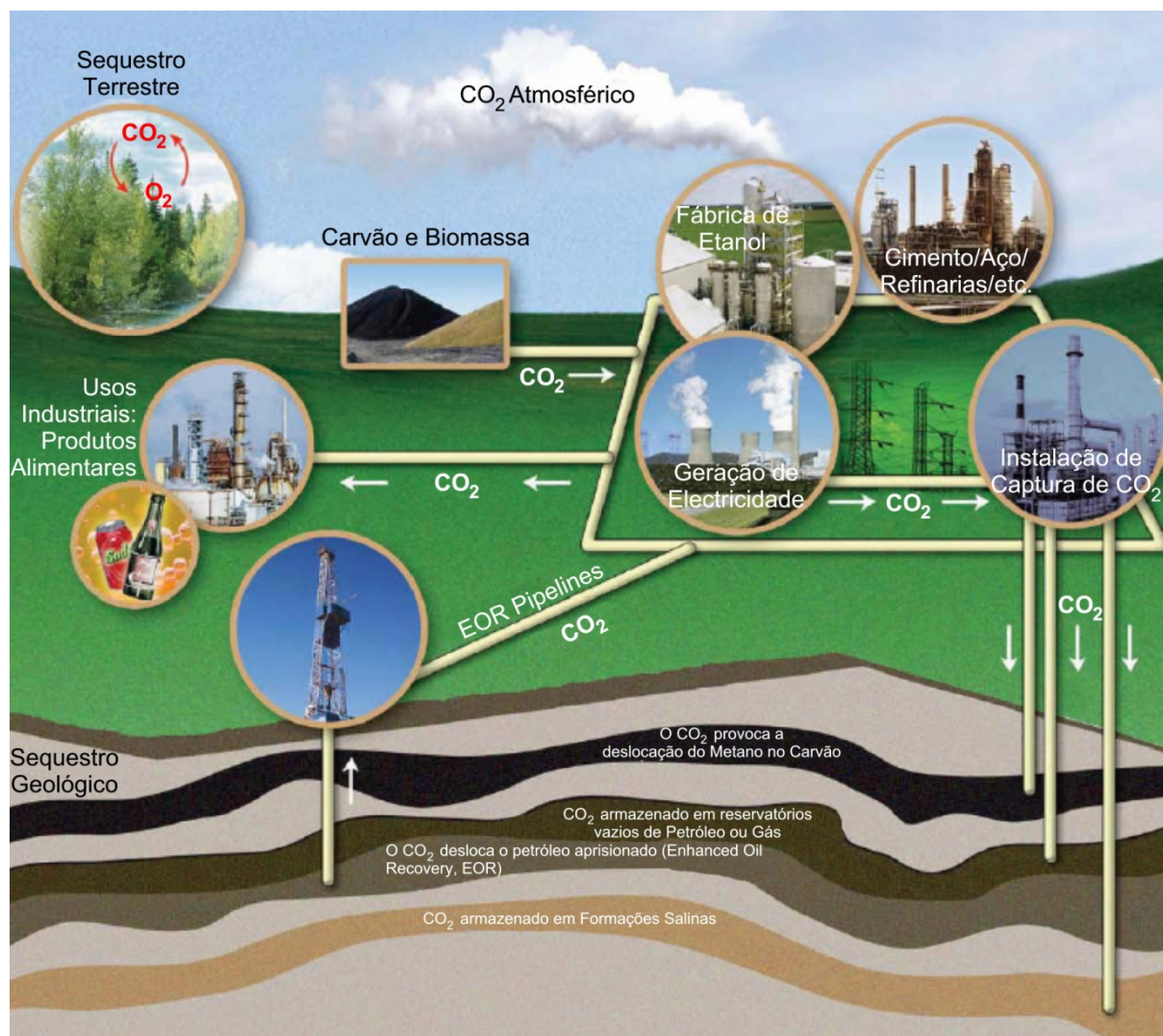


Figura 2.1 – Os processos de captura e armazenamento de CO₂ (Adaptado de NETL, 2007)

Portugal comprometeu-se a reduzir as suas emissões nos próximos anos, pelo que o CCS é um mecanismo que tem que ser equacionado.

No entanto, como lembram Navarro Torres [et al.] (2010), “Portugal é importador de petróleo e de gás, portanto, não existe a possibilidade de armazenar o CO₂ em campos petrolíferos ou de gás, mas existe um grande potencial de sequestração em formações salinas e de rochas porosas, precisando-se realizar investigações sobre esta técnica, para futuras aplicações”.

Segundo os mesmos autores, correlacionando a localização geográfica de grandes fontes estacionárias de CO₂, os aspectos geológicos de possíveis reservatórios e a distância de transporte, é possível apontar duas alternativas a estudos aprofundados, localizadas na zona circundante a Sines e na zona Centro Oeste de Portugal.

2.2. ENQUADRAMENTO

2.2.1. O DIÓXIDO DE CARBONO E O CICLO DO CARBONO

O carbono é um elemento químico, dos mais abundantes no Universo, e, tal como outros elementos, é essencial à vida. Este pode ser encontrado na natureza em substâncias apenas por si constituídas (por exemplo, grafite ou diamante) ou associado a outros átomos (dióxido de carbono, carvão, metano, citando apenas os compostos mais relevantes para o caso em estudo).

Na química moderna, considera-se que, quando o carbono está ligado a hidrogénio, o composto resultante é orgânico e, quando tal não se verifica, o composto denomina-se inorgânico. Fica, assim, posta de parte a ideia de que as substâncias orgânicas são aquelas provenientes de fontes vegetais e animais, e as substâncias inorgânicas as que têm procedência mineral. Por conseguinte, o carbono pode fazer parte de compostos orgânicos e inorgânicos.

O dióxido de carbono é um exemplo de composto inorgânico, e é sobre ele que em grande parte deste trabalho se irá falar. Segundo a Enciclopédia *online* Wikipédia,

“o dióxido de carbono, ou anidrido carbónico, é um composto químico constituído por um átomo de carbono e dois átomos de oxigénio. A sua representação química é CO₂. Estruturalmente o dióxido de carbono é constituído por moléculas de geometria linear e de carácter apolar. Por isso as atracções intermoleculares são muito fracas, tornando-o, nas condições ambientais, um gás” (2009a).

O dióxido de carbono pode, no entanto, passar por outros estados físicos por manipulação da sua pressão e temperatura. A Figura 2.2 mostra o diagrama de fases típico do CO₂. Nele podem ser vistas três curvas associadas a mudanças de fases: a primeira, que se inicia no eixo das ordenadas e vai até ao ponto triplo, separa a região sólida da região gasosa, correspondendo, assim, à transição sólido-gás (sublimação); outra, ligando o ponto triplo ao ponto crítico, separa a região gasosa da região líquida e corresponde à transição líquido-gás (condensação e vaporização); finalmente, a curva que vai do ponto triplo ao topo do diagrama separa a região sólida da região líquida, corresponde à transição sólido-líquido (liquefacção e solidificação). A região superior direita é a região que corresponde ao estado supercrítico. Esta região não tem fronteiras exactamente definidas.

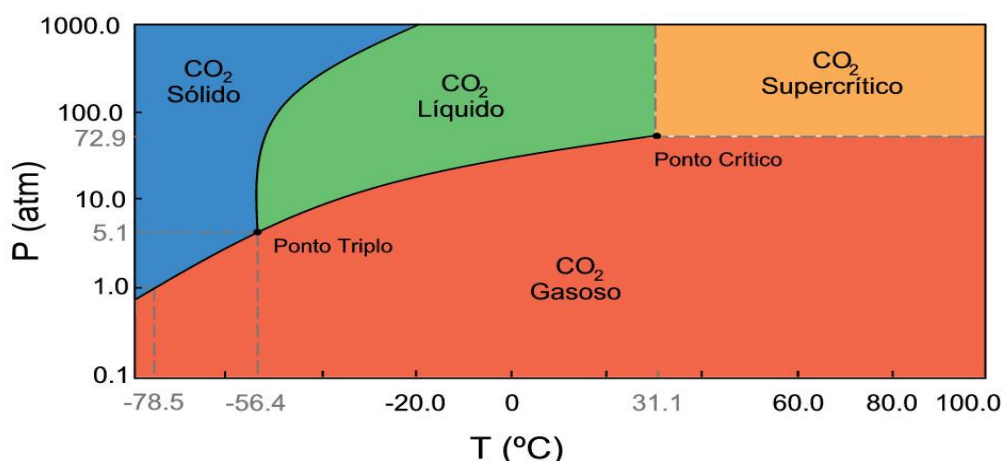


Figura 2.2 – Diagrama de fases do CO₂ (Adaptado de Chang, 1981)

Os estados gasoso, líquido e sólido dispõem descrições, pois é sabido que o que os distingue é o par pressão-temperatura e como tal se reflecte em termos de arranjos de partículas. Ora, com o estado supercrítico o mesmo já não acontece. É um estado menos vulgar uma vez que para a maioria das substâncias ele não acontece em condições normais, *per si*, sendo necessária manipulação em

recipientes fechados. Importa, no entanto, perceber um pouco mais sobre o estado supercrítico, pois este vai ser relevante no seguimento do trabalho.

Na região supercrítica, o fluido não se define nem como líquido nem como gás, mas pode ficar “mais parecido” com um ou com outro mediante a variação da temperatura e/ou pressão. Consequentemente, na referida região as propriedades físico-químicas do fluido, como densidade, viscosidade, capacidade de dissolução, entre outras, não são constantes. Por exemplo, a densidade de um líquido é em geral mil vezes a densidade do seu vapor; a densidade do fluido supercrítico correspondente pode variar entre estes valores consoante a temperatura e pressão a que ele se encontra. A sensibilidade desta variação é maior quanto mais próximo estiver do ponto crítico. Mesmo tendo propriedades mais próximas do estado líquido, o fluido supercrítico ocupa todo o espaço do recipiente como se fosse um gás, continuando a actuar como um bom solvente de sólidos e líquidos (Carrilho [et al.], 2001; Macedo, 2009).

Na Figura 2.3 encontram-se um diagrama que mostra a influência da variação da temperatura e da pressão na densidade do CO₂. É possível verificar que há uma clara tendência de diminuição da densidade com o aumento da temperatura e com a diminuição da pressão. As unidades de pressão não são as mesmas das utilizadas no diagrama da Figura 2.2, sendo a conversão dada por 1 atm = 0,101 MPa.

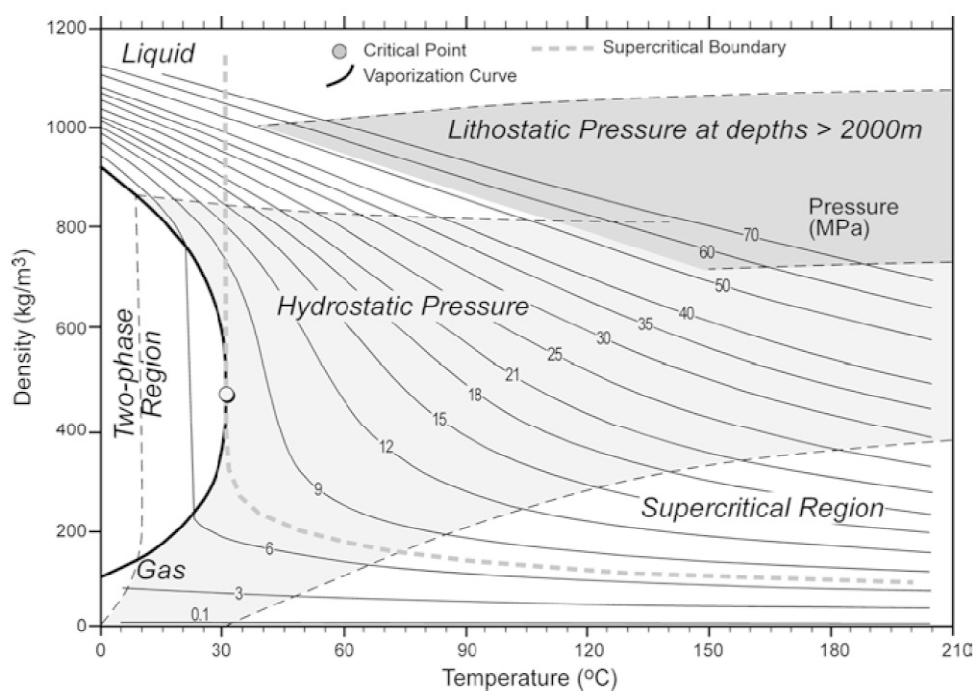


Figura 2.3 – Diagrama de Densidade vs Temperatura (e Pressão), para CO₂ (Bachu, 2003)

Segundo Souza [et al.] (2002), as características que tornam o manuseamento do CO₂ no estado supercrítico interessante são:

- elevada densidade, como o líquido, permitindo um melhor poder de dissolução (ou mais correctamente, de solvatação);
- baixa viscosidade e alta difusividade, como o gás, facilitando a penetração em matriz sólida (importante na injecção do CO₂);
- baixa tensão superficial e grande influência da convecção natural, aumentando as taxas de transferência de massa (importante no transporte do CO₂);
- grande potencial de selectividade, que pode ser manipulado através de condições do processo.

Voltando concretamente ao carbono, sabe-se que, no planeta Terra, este elemento sofre constantes transferências entre os vários “reservatórios” naturais, nomeadamente:

- a atmosfera,
- a hidrosfera (oceanos e mares),
- a litosfera (crosta terrestre), e
- a biosfera (seres vivos).

Este grande círculo acontece devido a processos químicos, físicos, geológicos e biológicos, e pode ser dividido em dois – o ciclo “lento” ou geológico, e o ciclo “rápido” ou biológico.

O ciclo biológico consiste basicamente na transformação de algum do CO₂ resultante da actividade humana, da respiração dos seres vivos e da decomposição de matéria orgânica, em oxigénio e compostos orgânicos (glicose, por exemplo). A transformação referida acontece através do processo denominado por fotossíntese.

O ciclo geológico, que como foi dito é lento, acontece à escala dos milhões de anos. O CO₂ da atmosfera combinado com água forma o ácido carbónico, o qual reage lentamente com o cálcio e com o magnésio da crosta terrestre, formando carbonatos. Através dos processos de erosão (vento e chuva), estes carbonatos são arrastados para os oceanos, onde assentam em camadas, ou são assimilados por organismos marinhos que eventualmente, depois de morrerem, também se depositam no fundo do mar. Estes sedimentos vão-se acumulando ao longo de milhares de anos em camadas geralmente horizontais, e são convertidos para rochas sedimentares através do processo de litificação. Os sedimentos são litificados pela compactação resultante do peso das camadas superiores e pela cimentação resultante da precipitação da matéria mineral transportada pela água de percolação que preenche os poros. O ciclo continua quando as rochas sedimentares do leito marinho são arrastadas para o manto da Terra, por um processo de subducção (processo pelo qual uma placa tectónica desce por baixo de outra). Desta forma, as rochas sedimentares são sujeitas a grandes pressões e temperaturas debaixo da superfície da Terra, resultando em rochas metamórficas. Se estas não aflorarem à superfície, e forem sujeitas a pressões e temperaturas ainda mais elevadas, podem chegar a fundir. Atingindo um estado fluído, esta massa reage com outros minerais, libertando CO₂. O CO₂ é devolvido à atmosfera através das erupções vulcânicas e outros tipos de actividades vulcânicas, completando-se assim o ciclo do carbono (Engenharia, [s.d.]; Wikipédia, 2009b).

A Figura 2.4 foi publicada num estudo da UNEP (United Nations Environment Programme) intitulado “Kick the Habit” (2008). Nela estão representadas algumas das transferências sofridas pelo carbono anualmente, bem como quantidades de carbono armazenadas em reservatórios naturais.

Tal como está referido na imagem, os ciclos representados não têm todos a mesma velocidade de processo. O ciclo da respiração e decomposição das plantas, por exemplo, é aquele que tem a velocidade mais elevada, uma vez que as plantas no seu processo de respiração absorvem CO₂ continuamente e a uma taxa elevada. Este fluxo representa o ciclo biológico quase na totalidade. Por outro lado, trocas como a do solo-atmosfera ou a da água superficial-oceano profundo, são mais lentas, estando a elas associados processos químicos e físicos. Não se pode dizer que estas trocas estejam ligadas ao ciclo biológico ou ao geológico, mas sim a ambos. O ciclo geológico, por fim, não se encontra propriamente representado pois a velocidade a que ele acontece faz com que não tenha expressão num diagrama construído com base em valores de fluxo anuais.

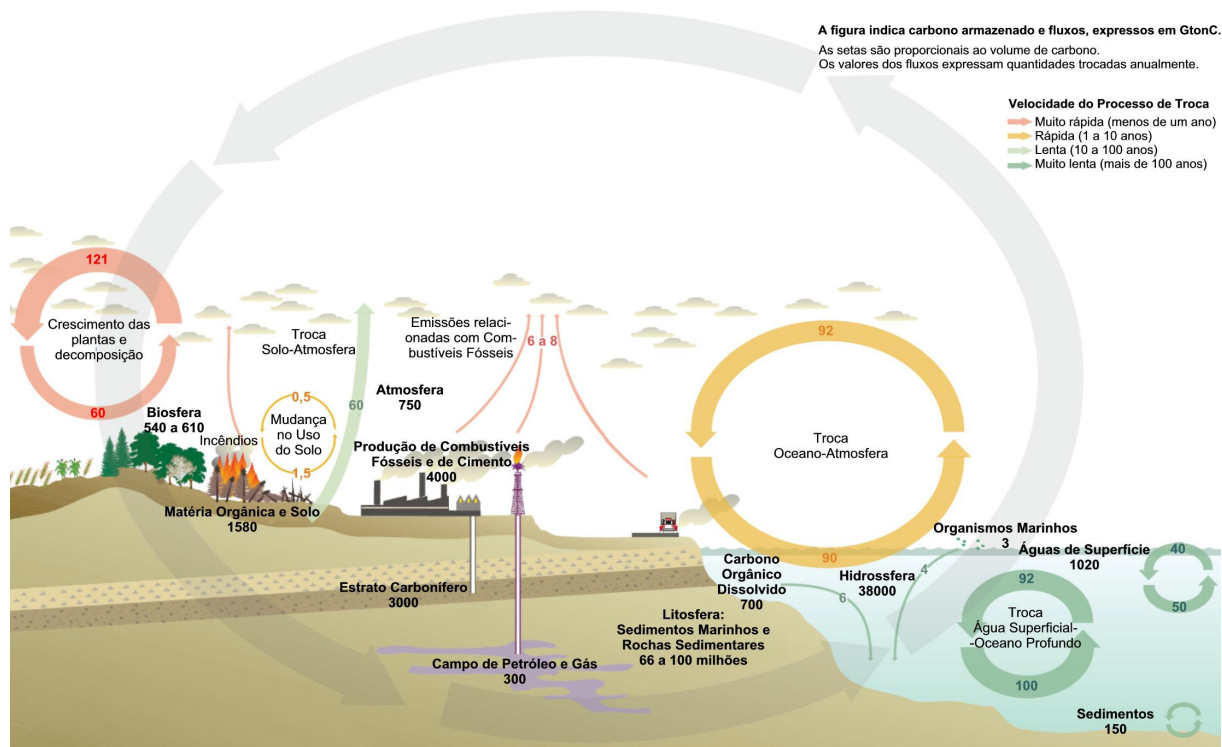


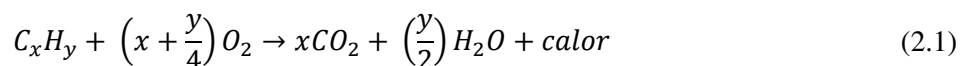
Figura 2.4 – Ciclo do Carbono (Adaptado de Kirby, 2008)

2.2.2. O EFEITO DE ESTUFA

O ciclo do carbono encontrava-se num equilíbrio dinâmico até há cerca de duzentos anos, altura em que se iniciou a Revolução Industrial. Desde então, o desenvolvimento da sociedade moderna está baseado em actividades que provocam um aumento significativo do fluxo de carbono da litosfera e da biosfera para a atmosfera, entre as quais se incluem:

- a mudança em larga escala do uso do solo (pecuária, agricultura, queima de florestas),
- actividades industriais como petroquímica, metalurgia, fabrico de cimento, produção de hidrogénio, e, principalmente,
- a queima de combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural) para geração de energia eléctrica e sector dos transportes.

A combustão de hidrocarbonetos é, então, uma grande fonte de CO₂. Caso se tratar de uma combustão completa, a equação que descreve genericamente a reacção é:



em que x e y representam a quantidade de átomos de carbono e hidrogénio, respectivamente, e C_xH_y um composto hidrocarboneto genérico.

Como não existem mecanismos naturais para reverter o fluxo de carbono nas mesmas taxas em que este é transferido, ele vai-se concentrando (sob a forma de dióxido de carbono) na atmosfera.

O efeito estufa, esquematizado na Figura 2.5, é um fenómeno natural e vital para a manutenção de vida no planeta, causado pela presença de gases de efeito estufa na atmosfera, entre os quais se

incluem o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O), os clorofluorcarbonetos (CFC's), entre outros.

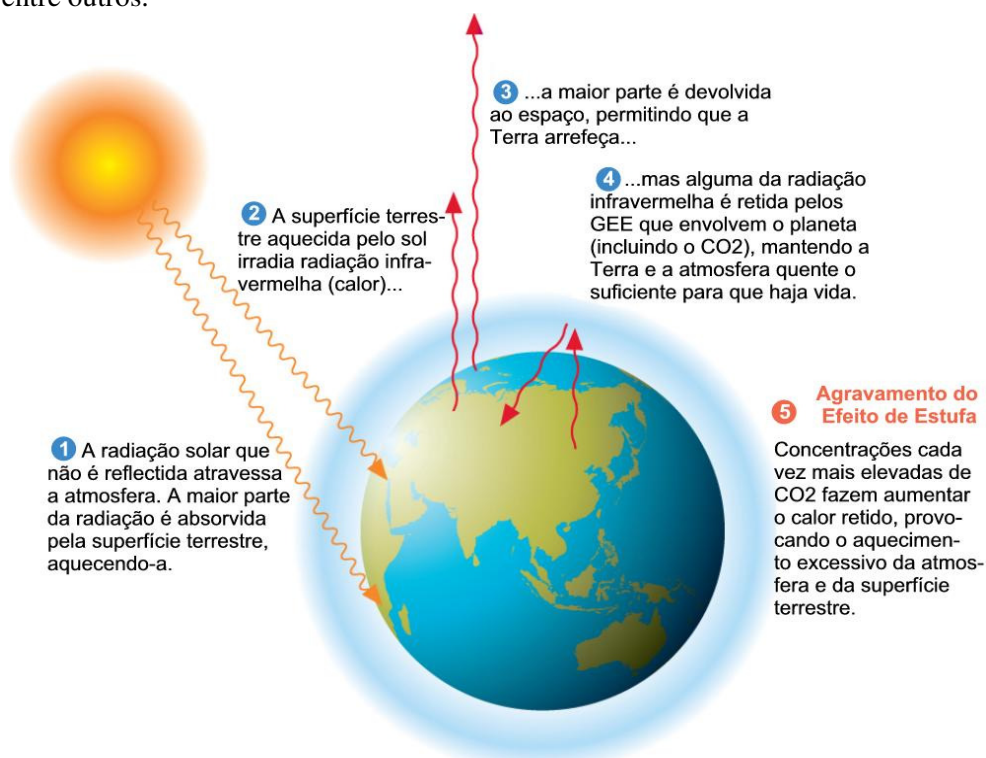


Figura 2.5 – Efeito de Estufa (Adaptado de CO₂CRC, 2010)

A radiação emitida pelo sol que atinge a atmosfera é reflectida e devolvida ao universo (cerca de 25%), é absorvida pela própria atmosfera (cerca de 25% novamente), sendo que os restantes 50% atravessam a atmosfera e chegam à superfície terrestre. A maior parte da radiação que atinge a superfície da Terra é absorvida, aquecendo-a, mas existe uma pequena fracção que sofre reflexão nesta superfície. Algum do calor da Terra é irradiado. Estas duas fracções de radiação tendem a ir para o espaço, mas os GHG impedem essa passagem. Como consequência, a Terra não perde tanto calor, mantendo-se a uma temperatura média, actualmente, de 15 °C. Sem este fenómeno, a temperatura média seria de -18 °C. Assim, é de notar que o efeito estufa não é um mal em si. Pelo contrário, a humanidade e a maioria dos seres vivos hoje existentes não existiriam sem este fenómeno. O problema é o agravamento do efeito estufa e a velocidade da mudança, que há quem defenda estarem a acontecer de forma descontrolada o que trará, num futuro próximo, consequências catastróficas.

Entre os GHG, o CO₂ é aquele que se encontra em maior quantidade (aproximadamente 75 % do total dos GHG) na atmosfera. De 1991 a 2000 representou 82 % das emissões totais dos Estados Unidos da América (USA) e cerca de 96 % dessas emissões resultaram da utilização de combustíveis fósseis para energia (Anderson, 2003). Por esta razão, as discussões tendem a centrar-se em torno da redução das emissões deste gás para a atmosfera.

No entanto, para que o CO₂ não fosse considerado, de uma forma redutora, como o único responsável pelo efeito de estufa, foi criado o conceito de carbono equivalente (CO₂eq). Nem todas as fontes consultadas ao longo do trabalho fazem uso desta unidade, pelo que umas vezes serão apresentados valores referentes a CO₂, e outras a CO₂eq.

Para o carbono equivalente ser calculado é necessário saber-se o poder destrutivo das moléculas de cada gás com efeito estufa. Este é conhecido como Potencial de Aquecimento Global, PAG, (ou do

inglês, Global Warming Potential – GWP), e permite que se saiba quanto de efeito foi gerado quando é emitida a mesma quantidade de cada um dos gases. O GWP é baseado na habilidade de absorção de calor de cada gás. Este valor nunca é absoluto, mas sim relativo ao CO₂, tendo, por isso, a molécula de dióxido de carbono o valor deste índice definido como unitário. Existem diferentes valores para diferentes horizontes temporais (20 anos, 100 anos e 500 anos) que, na maioria dos casos, vão diminuindo ao longo do tempo. Os valores normalmente utilizados referem-se a 100 anos. No Quadro 2.1 apresentam-se valores do GWP de vários GHG.

Quadro 2.1 – Potencial de Aquecimento Global (Pereira, 2010)

Gás	GWP (100 anos)
Dióxido de Carbono (CO ₂)	1
Metano (CH ₄)	23
Óxido Nitroso (N ₂ O)	298
Hidrocarbonetos Fluorados (HFC)	140 - 11.700
Hidrocarbonetos Perfluorados (PFC)	6.500 - 8.700
Hexafluoreto de enxofre (SF ₆)	23.900

Isto equivale a dizer que o metano tem um potencial 23 vezes maior que o CO₂ de causar danos ao ambiente, ou seja, emitir 1 Kg de metano tem o mesmo efeito que emitir 23 Kg de CO₂. O óxido nitroso tem um potencial ser causador de danos 298 vezes maior que o CO₂, e assim por diante.

Por definição, 1 Kg de CO₂ vale 0,2727 Kg de carbono equivalente, já que considera apenas a massa dos átomos de carbono existentes num quilograma de dióxido de carbono. Para os outros gases, o cálculo é feito através do produto desse valor pelo GWP respectivo:

$$\text{Carbono Equivalente} = \text{GWP} \cdot 0,2727 \quad (2.2)$$

Para os principais gases do efeito estufa, tem-se os valores definidos no Quadro 2.2.

Quadro 2.2 – Carbono Equivalente (Pereira, 2010)

Gás	Carbono equivalente
Dióxido de Carbono (CO ₂)	0,27
Metano (CH ₄)	6,27
Óxido Nitroso (N ₂ O)	81,26
Hidrofluorcarbonetos (HFC)	38,18 – 3.190,59
Perfluorcarbonetos (PFC)	1.772,55 – 2.372,49
Hexafluoreto de enxofre (SF ₆)	6.517,53

Estes valores são também muito importantes economicamente, pois actualmente existe um mercado de carbono, onde se faz a transacção dos chamados Certificados de Emissões Reduzidas (CER's). Nessas transacções o uso do conceito de carbono equivalente é semelhante ao de moeda única.

Como se pode ver na Figura 2.6, em 2006 a China atingiu um pico de 1,6 GtC/ano. A projecção de crescimento económico anual é superior a 7% ao ano (Zeng, 2008). Apesar de ser o maior emissor global e um dos países em crescimento mais rápido, ainda assim, liberta muito menos GHG *per capita* do que qualquer país desenvolvido.

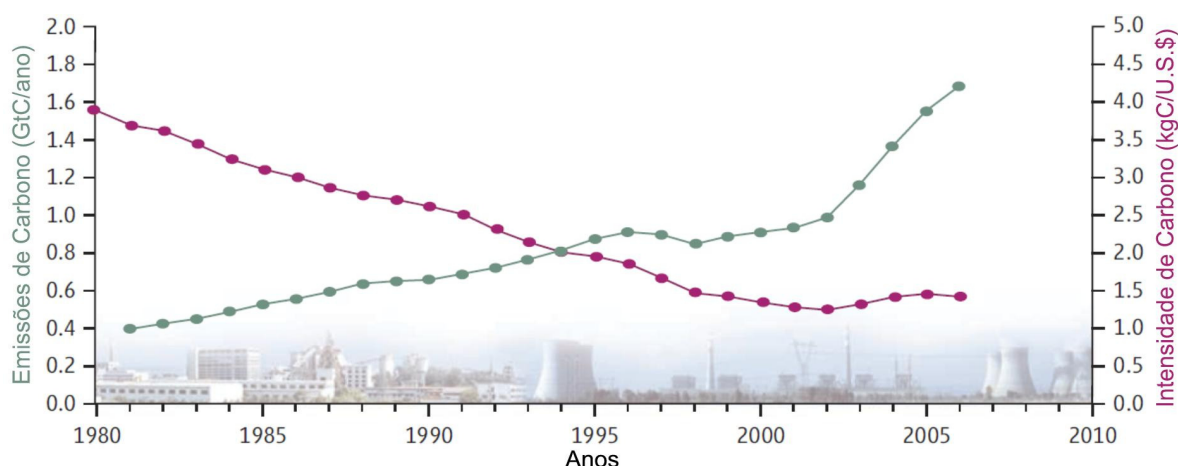


Figura 2.6 – Emissões e intensidade de carbono da China entre 1980 e 2006 (Adaptado de Zeng, 2008)

A China possui uma das maiores reservas de carvão do mundo. Todas as semanas é introduzida, em média, uma nova grande central termoelétrica a carvão na sua rede eléctrica (Biello, 2008). Contudo, orientações do governo definiram como objectivo reduzir 20% a intensidade energética (consumo energético/Produto Interno Bruto) entre 2006 e 2010. Este objectivo parece ser demasiado optimista tendo em conta que a intensidade energética apenas desceu 1,23% em 2006. Se assumirmos que a intensidade de carbono (emissões de carbono/PIB) mantém o ritmo de evolução do PIB com a taxa de 7% ao ano, em 2030, a China poderá emitir ao ano o mesmo que o mundo inteiro hoje em dia (8 GtC/ano). Ainda que a China consiga limitar a intensidade de carbono para metade do seu crescimento económico, como aconteceu nas décadas de oitenta e noventa do século passado, a quadruplicação do PIB em 20 anos levará, ainda assim, a emissões de CO₂ da ordem dos 3 a 4 GtC/ano (Zeng, 2008).

A China e outros países em desenvolvimento, como a Índia, não estando sujeitos a limites de emissões pelo protocolo de Quioto, têm ainda como mais atractivo o uso do carvão como fonte de energia, dada a sua abundância e o seu baixo preço. Investigação e desenvolvimento em tecnologias como energias renováveis, eficiência energética, captura e armazenamento de carbono, terão que ser rapidamente consideradas nos países emergentes (Katzer [et al.], 2007).

Como já foi referido, há investigadores que negam os dados que provam a existência de ligações entre as emissões antropogénicas de CO₂ e variações de temperatura verificadas em algumas regiões do planeta (Beck, 2007; Jaworowski, 2007; Lomborg, 2008).

2.2.3. CONSEQUÊNCIAS DO AQUECIMENTO GLOBAL

As consequências que advêm do agravamento do efeito de estufa têm diferentes graus de impacto na harmonia do planeta e no funcionamento das sociedades. Por outro lado, devido à interligação dos

processos naturais, físicos, sociais e económicos, consequências directas geram resultados difíceis de prever e de controlar. A própria nomeação de quais as causas e quais os efeitos não é simples. Na lista seguinte apresentam-se exemplos, directos e indirectos, de consequências do agravamento do efeito de estufa (Lipor, 2010):

- **Aumento da temperatura e subida do nível médio do mar**, devido ao degelo das calotes polares, com a consequente erosão costeira, inundação de terras baixas pela água do mar e a intrusão salina nas reservas freáticas de água doce.
- **Impactos na biodiversidade dos ecossistemas**: suspeita-se que 20 a 30% das espécies animais e vegetais estejam em risco de extinção se a temperatura exceder 1,5 a 2,5°C.
- **Impactos na saúde humana**: as ondas de calor cada vez mais frequentes, mais longas e com valores máximos de temperatura cada vez superiores poderão provocar mortes por problemas cardiovasculares e respiratórios; poderá também verificar-se a proliferação de doenças provocadas por insectos, que até aqui estavam confinados às zonas tropicais (malária, dengue, ...).
- **Impactos na economia**: no Inverno os períodos de chuva serão mais curtos, mas mais intensos, podendo causar danos materiais; o Verão será mais seco, podendo ocorrer secas severas, graves incêndios e escassez de água. Neste cenário, a agricultura irá ressentir a falta de água e a alteração dos ciclos das temperaturas (alterações das estações do ano) e, consequentemente, a redução da produção de alimentos poderá levar, em muitas zonas do mundo, à fome; as zonas costeiras serão também afectadas em dois domínios extremamente importantes para a economia do país: a actividade piscatória e o turismo.
- **Impactos geográficos**: caso se verifique o desaparecimento de regiões por inundação, ficando estas submersas no mar, haverá importantes fluxos de refugiados ambientais.

Apesar de não haver consensos em relação à veracidade do acima dito, é prudente que se tentem minimizar as modificações introduzidas pelo homem no ambiente terrestre e reduzir os seus impactos.

Os cientistas responsáveis pelo relatório mais recente do IPCC, publicado em 2007, não têm dúvidas. Neste documento, qualificam o aquecimento das últimas duas décadas como inequívoco. As alterações climáticas exigem assim acção imediata. O IPCC refere que, para evitar os piores efeitos associados às alterações climáticas, é preciso que o pico das emissões de GHG não se atinja depois de 2015 e que posteriormente se reduza 50% dessa quantidade até 2050, em comparação com os níveis actuais. A concentração de GHG na atmosfera é actualmente cerca de 430 ppmv em CO₂eq, enquanto que por volta de 1750 era de 280 ppmv.

Segundo Hasselmann (2003), é possível evitar alterações climáticas graves no longo prazo apenas reduzindo as emissões globais para uma pequena fracção dos níveis actuais dentro de um a dois séculos.

Noutro trabalho, realizado por uma equipa de colaboradores da McKinsey, os autores elaboraram uma lista com várias opções de redução das emissões de GHG que permitem a formulação de vários cenários de redução de emissões. O estudo foi elaborado considerando a postura *business-as-usual*, isto é, admitindo que mais nada é feito para alterar o problema, mantendo, nomeadamente, os paradigmas de consumo (Enkvist, 2007). A Figura 2.7 é uma versão simplificada da curva de custos global elaborada neste estudo, e ilustra as diferentes abordagens para a redução das emissões, organizadas por ordem crescente do custo da sua implementação.

Os três cenários formulados conduzem a diferentes custos marginais por cada tonelada de emissão de CO₂eq evitada. Se se actuar de forma a que a diminuição de emissões anuais de GHG atinja as 18 GtCO₂eq, o custo marginal será de 25 €/tCO₂eq e a concentração atmosférica será de 550 ppmv. Se se reduzir as emissões anuais em 26 GtCO₂eq, o custo será de 40 €/tCO₂eq, permitindo chegar a uma

concentração CO₂eq de 450 ppmv. Ou se se pretender uma redução mais ambiciosa, de 33 GtCO₂eq, o custo marginal será naturalmente mais elevado, 50 €/tCO₂eq segundo estes investigadores, e a concentração de GHG na atmosfera será de 400 ppmv.

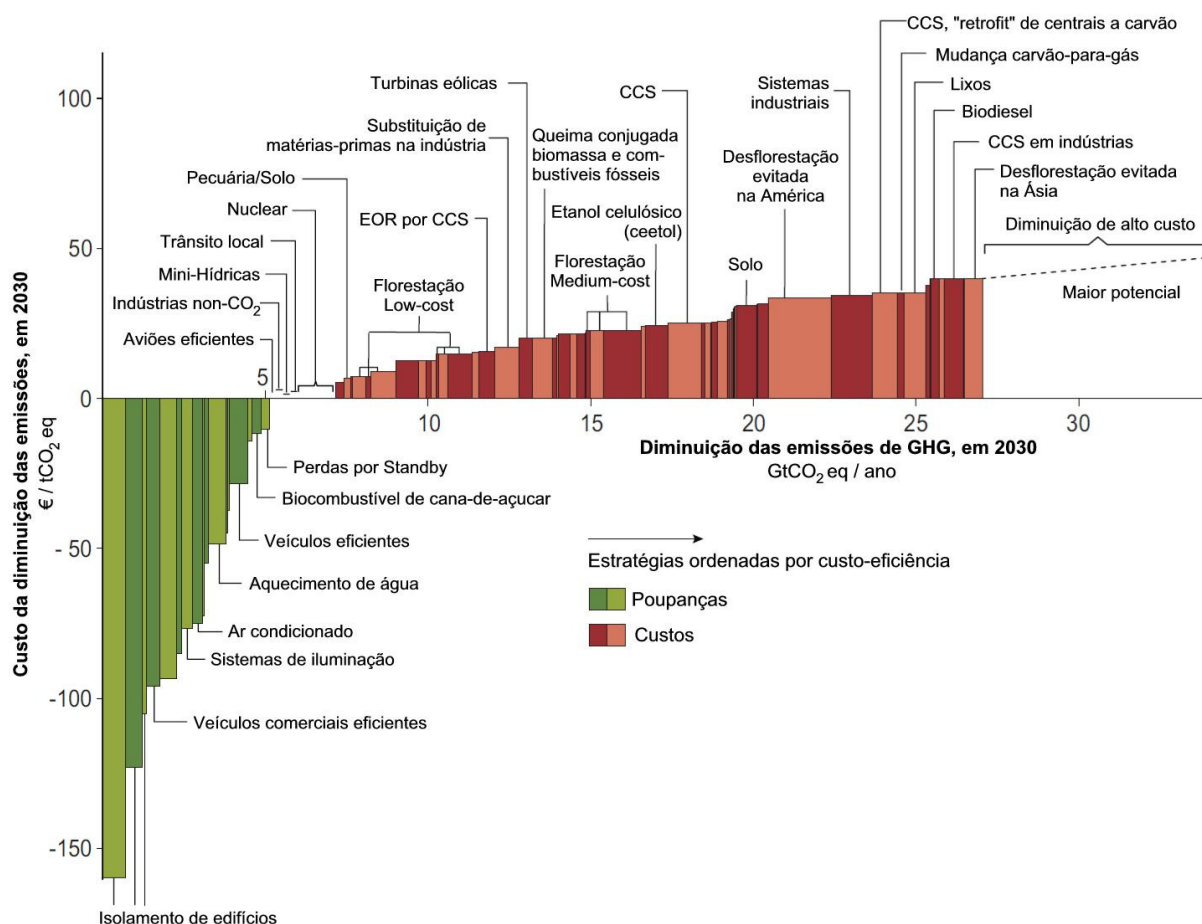


Figura 2.7 – Opções estratégicas para reduzir as emissões de GHG (Adaptado de Enkvist, 2007)

Como termo de comparação veja-se que, desde que o mercado de quotas de Carbono se iniciou em 2005, através do European Union Greenhouse Gas Emission Trading System – EU ETS, o preço de cada tonelada de GHG tem variado entre os 6 e os 31 euros.

À esquerda estão as medidas que tratam da melhoria da eficiência energética. O balanço entre os custos destas e os proveitos que elas trazem mostra que trarão benefícios directos, como é o caso de melhorias no isolamento de edifícios (poupanças superiores a 150 €/tCO₂eq). Caminhando para a direita do gráfico, encontram-se as abordagens que consideram a adopção de tecnologias que produzem menos ou reduzem os GHG (como as eólicas ou o sequestro de CO₂) e a reconversão de indústrias tradicionais para indústrias “limpas”.

Como consequência do aquecimento global, há outra questão preocupante, que se prende com o degelo das terras geladas do *permafrost* do Ártico. Sob este existe uma grande reserva de CH₄ que está a vazar. Alguns investigadores crêem que poderá estar em risco a libertação de 900 GtC para a atmosfera. Esta quantidade é muito superior à existente na atmosfera, pelo que se a fuga de CH₄ não for interrompida, poderá haver efeitos ainda mais drásticos do que os já estudados (Walker, 2007).

2.3. FONTES DE CO₂

Foram referidos vários gases como causadores do efeito de estufa. Para mitigar as consequências que o agravamento deste efeito pode trazer, seria conveniente reduzir as emissões para a atmosfera de todos eles. De facto, existem vários métodos para actuar em cada um dos diferentes gases, mas no presente trabalho dar-se-á apenas enfoque ao CO₂.

O CO₂ emitido para a atmosfera é em parte resultante da respiração dos seres vivos, da decomposição da matéria orgânica ou até mesmo de manifestações da actividade vulcânica, mas são as fontes antropogénicas aquelas que maiores quantidades produzem.

O conjunto de dados da Figura 2.8, para além de apresentar a distribuição percentual dos GHG emitidos em todo o mundo, mostra ainda qual o sector e actividade causadores de tais emissões. A imagem é bastante interessante, pois ela agrega vários tipos de informação útil quando se fala em fontes de emissão de GHG. Tem muita importância verificar que a produção de energia, para fins industriais, habitacionais, de transporte, entre tantos outros, foi responsável pela emissão de 66,5 % das cerca de 44 GtCO₂eq emitidas em 2005; ou, também, que a mudança do uso do solo e a desflorestação que esta acarreta, representaram, nesse ano, 11,3% das emissões de GHG.

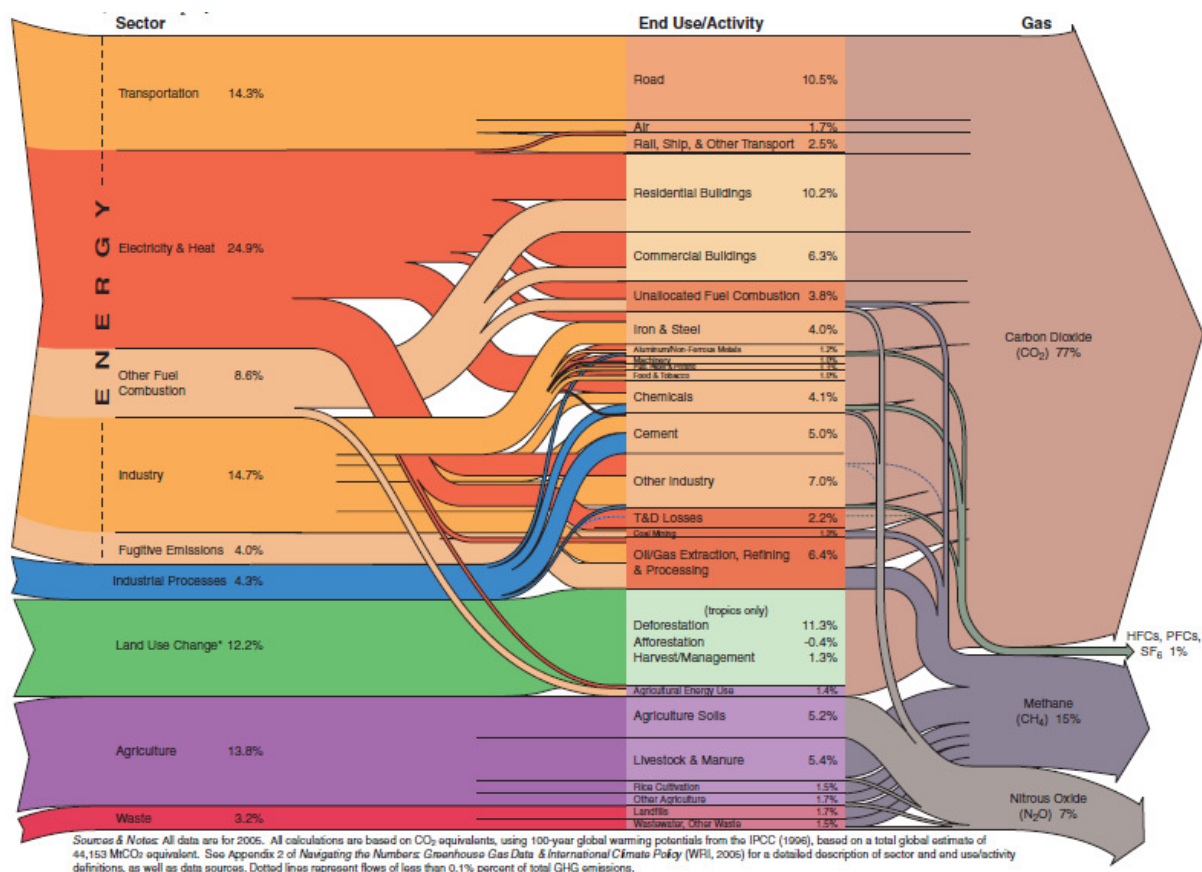


Figura 2.8 – Emissões Mundiais de GHG em 2005 (Adaptado de Herzog, 2009)

De uma outra fonte, relativo apenas à Europa e com valores referentes ao ano de 2007, tem-se o gráfico da Figura 2.9. Nele está bem patente o peso que as emissões de dióxido de carbono tiveram na Europa em relação aos restantes GHG. Como é possível verificar as emissões de CO₂ foram superiores a 80%.

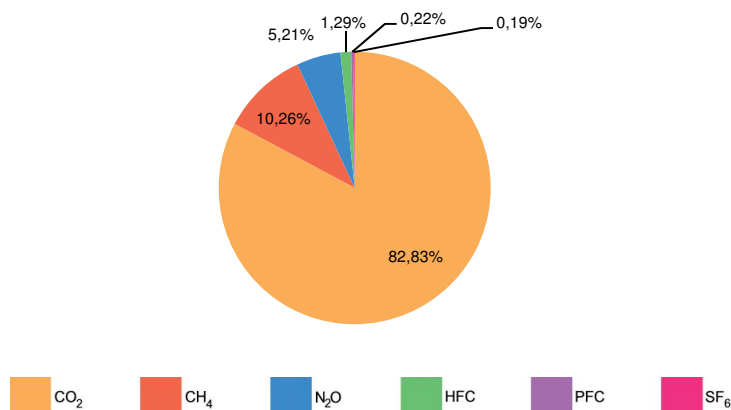
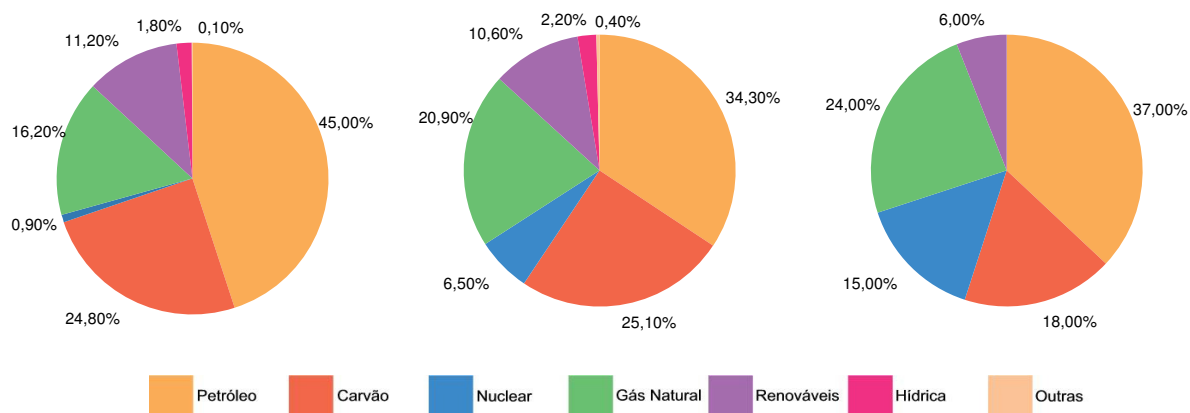


Figura 2.9 – Peso das emissões dos principais GHG, na Europa em 2007 (Lipor, 2010)

No grande grupo de fontes de GHG ligadas à energia, estão englobados processos relacionados quer com as energias primárias, quer com as finais. A energia primária é o recurso energético que se encontra disponível na natureza e que por processos mais ou menos industriais é introduzida no sistema energético (petróleo, gás natural, energia hídrica, energia eólica, biomassa, solar). Esta exprime-se normalmente, em termos da massa equivalente de petróleo (quilograma equivalente de petróleo, kgep, ou tonelada equivalente de petróleo, tep). A energia final, por outro lado, é aquela disponibilizada aos utilizadores sob diferentes formas (electricidade, gás natural, propano ou butano, biomassa, etc.), e é geralmente expressa em unidades com significado comercial (kWh, m³, kg, ...). Há formas de energia primária (gás natural, lenha) que também podem ser disponibilizadas directamente aos utilizadores, coincidindo nesses casos com a energia final (GETEP, 2010).

Os consumos de energia primária são, à partida, mais fáceis de contabilizar, e também são mais importantes dada a sua maior representatividade. Na Figura 2.10 apresenta-se a distribuição dos consumos, mundiais e da União Europeia dos 25 países (UE-25) que a constituíram até 2007, pelos vários tipos de fontes de energia primária. Atente-se que o carvão satisfaz cerca de 25% das necessidades mundiais, tendo apresentado um ligeiríssimo aumento desde 1973, e que na UE-25, em 2004, o peso do carvão no consumo de energia primária foi de 18%. Comparando com o petróleo, o carvão tem uma menor percentagem nos consumos, no entanto, os gases de combustão emitidos aquando da sua queima, são mais ricos em CO₂, daí a preocupação com esta fonte.



(a) No Mundo, em 1973.

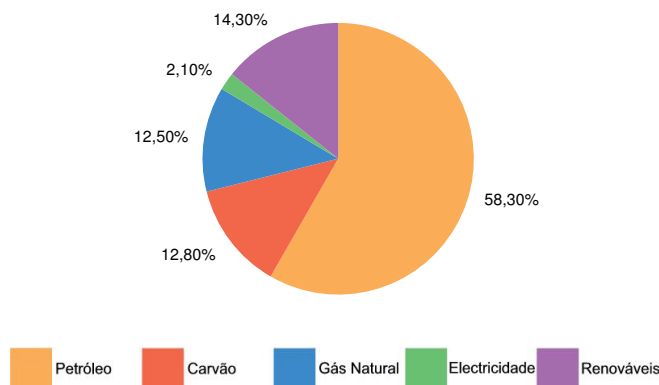
(b) No Mundo, em 2004.

(c) Na UE-25, em 2004.

Figura 2.10 – Consumos de Energia Primária (IEA, 2006; Eurostat, 2004)

No gráfico (c), anteriormente apresentado, a fonte hídrica encontra-se incorporada no grupo renováveis e a classe “Outras” não se encontra representada.

Em Portugal, no ano de 2004, o carvão representou 13% da energia primária consumida, como documentam as Figuras 2.11 e 2.12.



Portugal, em 2004.

Figura 2.11 – Consumos de Energia Primária (PORDATA, 2010)

É de referir que na legenda da figura anterior “electricidade” refere-se ao saldo importado.

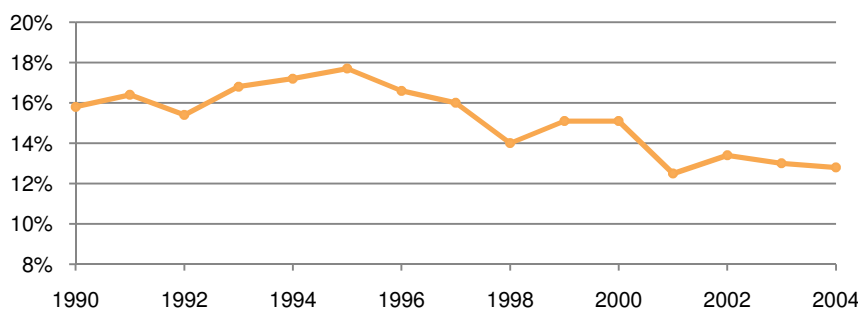
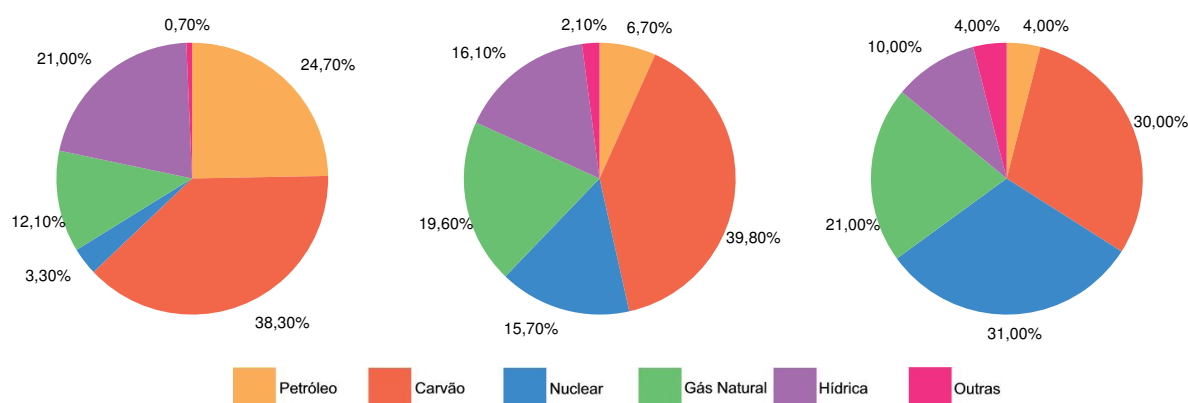


Figura 2.12 – Carvão no consumo de energia primária, em Portugal, 2004 (DGEG, 2005 em Teixeira, 2006)

Os gráficos anteriores permitem conhecer a estruturação do sistema energético mundial, europeu e português, o que é importante para perceber qual a dependência que se tem nas várias fontes de energia. Mas como o destino desta energia é muito variado, não é possível perceber rapidamente em que sectores e unidades industriais se deve actuar no âmbito do controlo das emissões de CO₂ para a atmosfera. Uma ajuda para isso será analisar o peso de cada tipo de combustível na produção de electricidade – Figuras 2.13 e 2.14.

O carvão é a fonte de energia em 40% da electricidade produzida anualmente no mundo, valor quase inalterado desde 1973. Na UE-25, o uso do carvão na produção de electricidade foi de cerca de 30%. Os países europeus que em 2004 mais dependeram do carvão para produzir electricidade foram a Polónia (92%), República Checa (61%), Grécia (59%) e Alemanha (49%), segundo o Eurostat.

Em Portugal, verifica-se que a participação do carvão no sistema eléctrico tem vindo a reduzir-se, contribuindo actualmente para menos de 30% da electricidade produzida. Esta redução deve-se ao crescimento do uso de gás natural e também da chamada Produção em Regime Especial (regime de produção eléctrica a partir de fontes renováveis e cogeração, com a excepção da grande hídrica).



(a) No Mundo, em 1973.

(b) No Mundo, em 2004.

(c) Na UE-25, em 2004.

Figura 2.13 – Produção de Electricidade por Tipo de Combustível (IEA, 2006; Eurostat, 2004)

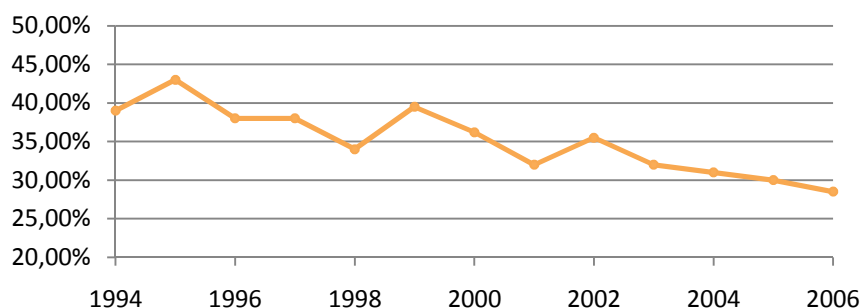


Figura 2.14 – Carvão na produção de electricidade, em Portugal, 2006 (REN, 2007 citada em Teixeira, 2006)

Depreende-se, assim, que o estudo das emissões de CO₂ se focalize naquelas que são, e que provavelmente continuarão a ser, as maiores fontes deste gás na Europa – as centrais termoelétricas alimentadas a carvão, ou a outros combustíveis fósseis (Otter [et al.], 2005).

Actuar nas centrais termoelétricas não é, contudo, suficiente. É necessário estudar também a viabilidade de aplicação das tecnologias de captura e armazenamento de carbono nas grandes indústrias de produção de cimento, hidrogénio ou amoníaco, bem como as refinarias e siderurgias. Nestes casos, a par dos volumes e tipos de combustível consumidos é muito importante ter em conta as concentrações dos vários GHG nos fumos lançados para a atmosfera.

As concentrações de CO₂ emitido têm uma grande variabilidade consoante o tipo de fonte: desde os 5 % nos gases de combustão de uma central de energia a gás natural, passando pelos 15 % do fluxo de gás expelido de uma central de energia a carvão ou pelos 20 % de uma fábrica de produção de cimento, aos quase 100 % do volume de gases produzidos por algumas indústrias petroquímicas, como a de processamento de amoníaco (IPCC, 2005).

As fontes de dióxido de carbono em concentrações mais elevadas são as principais candidatas às primeiras implementações da tecnologia em análise no presente trabalho, uma vez que o processo de captura é nesses casos mais simples, envolvendo, por isso, menores custos.

Da mesma forma que as concentrações de CO₂ variam, também os outros componentes dos gases de exaustão das várias fontes (enxofre, mercúrio, azoto) têm concentrações distintas. Apesar do dióxido

de carbono puro poder ser considerado uma substância relativamente benigna, o mesmo não acontece para todos os outros gases. Assim, é importante que a constituição do efluente seja bem conhecida para que o seu plano de manuseamento na captura e no transporte tenha em conta as propriedades físicas e químicas das várias substâncias presentes. Caso não seja possível obter dióxido de carbono puro, por separação dos outros gases de combustão, é ainda essencial ter esse facto em conta na análise da capacidade de armazenagem, bem como na obtenção de autorização por parte das entidades responsáveis para se processar à injecção subterrânea ou subaquática do mesmo (Otter [et al.], 2005).

Juntamente com a identificação das grandes fontes estacionárias de dióxido de carbono, é necessário avaliar o potencial de armazenagem de vários locais, pois é mais uma vez imprescindível atender às regras de sustentabilidade e rentabilidade. Não tem interesse capturar os gases de determinada unidade industrial, se para o armazenamento destes for necessário construir infra-estruturas tais que anulem os benefícios ambientais do controlo das emissões na indústria em causa, ou caso todo este sistema onere de forma incomportável o produto dessa mesma indústria (electricidade, cimento, petróleo, aço, etc.).

Para reduzir as emissões de CO₂ por parte das grandes fontes através do sequestro de gás, é importante perceber onde é que essas emissões surgem e qual a sua relação geográfica com possíveis oportunidades de armazenamento (Gale, 2002). Em termos de distância entre os locais de captura e armazenamento tem-se como valor bastante razoável cerca de 300 quilómetros (IPCC, 2005).

A localização dos pontos de emissão deveria ser tratada como uma das variáveis chave para o planeamento regional. Isto é, aquando da tomada de decisão das zonas destinadas à geração de energia e à indústria, deveria ser equacionada, para além da proximidade destas com os consumidores e as matérias primas, qual a relação com possíveis locais de armazenamento geológico (Otter [et al.], 2005).

Do que foi dito acima, pode-se concluir que a atractividade para a implementação do sistema de captura de CO₂ numa dada fonte depende do volume de CO₂ que ela emite, da concentração deste e da sua pressão parcial, de aspectos relativos à tecnologia em si, e da proximidade da fonte a um reservatório apropriado.

2.3.1. ACTUAIS FONTES DE EMISSÃO DE CO₂

Embora as fontes actuais avaliadas estejam distribuídas por todo o mundo, os resultados de várias investigações revelam quatro *clusters* particulares de emissões: América do Norte (Centro-Oeste e Leste dos USA), Europa (região Noroeste), Ásia Oriental (costa Leste da China) e Sul da Ásia.

Em 2008, o total das emissões portuguesas de GHG, sem a consideração de LULUCF (do inglês, land-use, land-use change and forestry), foi estimado em cerca de 78,7 MtCO₂eq, representando um aumento de cerca de trinta pontos percentuais em comparação com os níveis de 1990 (Pereira, 2010).

Todas as grandes fontes estacionárias de emissão (emissões superiores a 0,1 MtCO₂/ano) consideradas no relatório “Carbon Dioxide Capture and Storage”, elaborado por parte do IPCC (2005), envolvem o uso de combustíveis fósseis ou de biomassa. Em certas regiões do planeta, como na Escandinávia e no Brasil, é reconhecido que o uso de biomassa possa ser significativo (Möllersten [et al.], 2003). Contudo, o uso de biomassa como combustível no sector da energia é ainda limitado.

As fontes consideradas no estudo do IPCC acima citado abrangem três principais áreas: queima de combustível, processos industriais e processamento de gás natural.

As maiores emissões resultam, de longe, da oxidação do carbono, quando os combustíveis fósseis são queimados. Estas combustões de dimensão importante estão associadas a centrais de energia, refinarias de petróleo e grandes unidades industriais (IPCC, 2005).

O dióxido de carbono não relacionado com combustão é emitido por variados processos de produção industrial que transformam materiais química, física ou biologicamente. Tais processos incluem (Chauvel e Lefebvre, 1989; IPCC, 2001):

- o uso de combustíveis como matéria-prima em processos petroquímicos;
- o uso de carbono como agente redutor na produção comercial de metais a partir de minérios;
- a decomposição térmica (calcinação) de calcário e dolomite na produção de cimento ou cal;
- a fermentação de biomassa (isto é, conversão de glicose para álcool).

Um terceiro tipo de fonte são as instalações de processamento de gás natural. Este processo tem que ser realizado pois o CO₂ é considerado uma impureza no gás natural, que precisa de ser removida para melhorar o calor específico (ou poder calorífico) de combustão do gás, ou para cumprir as especificações das condutas que o transportarão para os locais de consumo.

2.3.2. FUTURAS FONTES DE EMISSÃO DE CO₂

As futuras emissões de CO₂ serão produto de diversos factores como o desenvolvimento demográfico, o desenvolvimento socio-económico, e as alterações tecnológicas.

Projecta-se que o número de fontes de emissão de CO₂ dos sectores da energia eléctrica e da indústria vá aumentar significativamente até 2050, principalmente no Sul e Leste da Ásia. Em contrapartida, o número de fontes na Europa, por exemplo, pode diminuir ligeiramente. Pode dizer-se que, no geral, o futuro das emissões de CO₂ passará por um aumento por parte dos países emergentes, em relação aos países desenvolvidos (IPCC, 2005).

Como já foi referido, os sectores dos transportes e da habitação produzem quantidades importantes de CO₂, mas devido à pequena dimensão de cada fonte e à sua mobilidade não há forma de capturar esse resíduo. No entanto, o potencial de desenvolvimento de novas formas de alimentação dos meios de transporte e das nossas casas, como o uso de energia eléctrica ou hidrogénio, poderá tornar possível que o dióxido de carbono hoje em dia não colectado o venha a ser. Em vez de se obter a energia a partir de combustíveis fósseis no local onde ela é pretendida, concentra-se a sua produção em centrais, procedendo-se só depois à sua distribuição. Desta forma, a dispersão das emissões será concentrada em grandes fontes fixas de CO₂, com concentrações elevadas, tornando o processo de captura mais viável economicamente. É ainda difícil projectar o provável número, tamanho ou distribuição geográfica das fontes associadas a tais desenvolvimentos.

2.4. CAPTURA DO CO₂

Uma vez apresentadas as várias fontes de dióxido de carbono, é agora necessário estudar as tecnologias disponíveis para a operação de captura do mesmo. Como já foi mencionado, hoje em dia, a recolha do CO₂ apenas é tecnicamente possível e economicamente proveitosa para fontes de emissão estáticas e de grandes dimensões, como centrais de produção de energia e unidades industriais. Estima-se que fontes com estas características representem, em média, metade das emissões antropogénicas de CO₂.

Actualmente a captura do CO₂ é uma tecnologia dispendiosa e bastante consumidora de energia. Os custos dependem obviamente da dimensão da unidade industrial e do tipo de combustível utilizado. De uma forma genérica, os sistemas de captura estão divididos em três categorias: captura nos gases de escape (Pós-Combustão), captura a montante da combustão (Pré-Combustão), e combustão com

elevado teor de oxigénio (Combustão “Oxyfuel”). Na Figura 2.15, encontram-se esquematicamente descritos os três tipos de captura, bem como a tipologia tradicional de uma central alimentada por combustíveis fósseis.

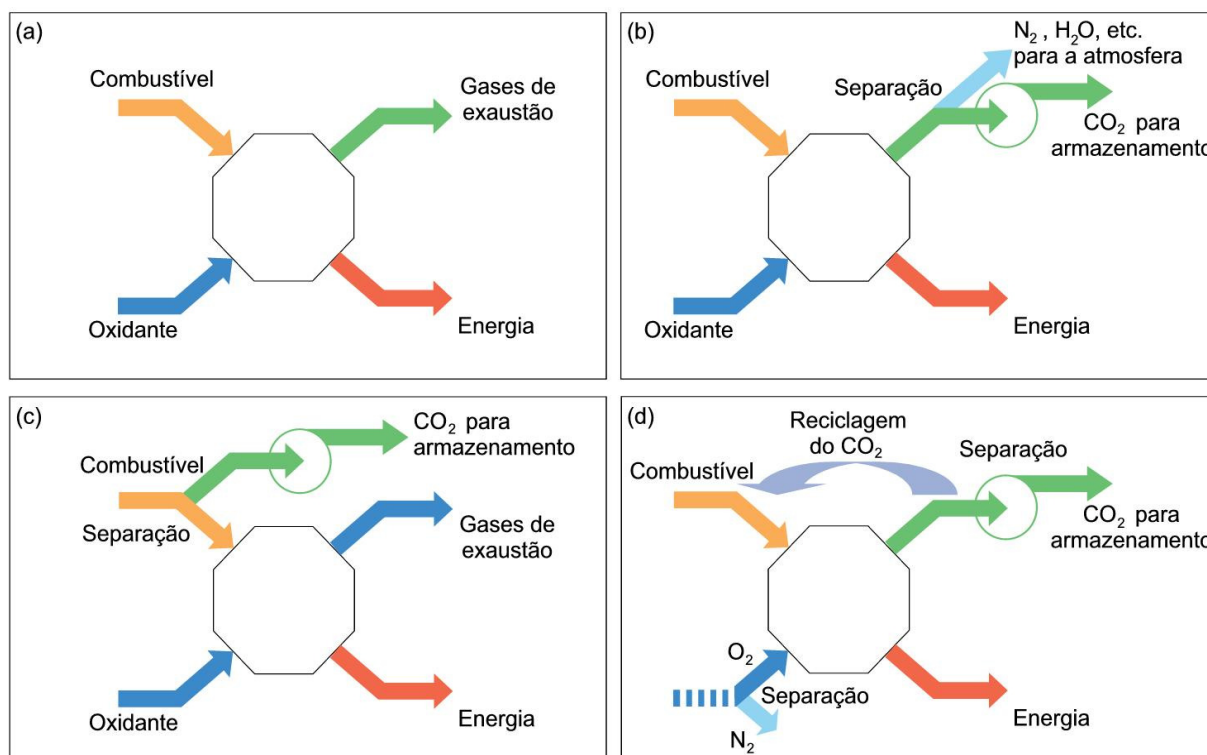


Figura 2.15 – (a) Central eléctrica a combustíveis fósseis; (b) Captura Pós-Combustão; (c) Captura Pré-Combustão; (d) Combustão “Oxyfuel” (Adaptado de IPCC, 2005)

Nos gases de combustão das indústrias e das centrais de energia há, na maior parte das vezes, outros gases para além do CO₂, como por exemplo oxigénio, óxidos sulfúricos, vapor de água e azoto. Por razões económicas e de risco (níveis de perigosidade distintos e interacções entre os vários gases), é impossível comprimir e armazenar todos os gases expelidos pelas chaminés. Sendo o CO₂ um resíduo produzido em grandes quantidades, que em termos ambientais tem implicações significativas e sendo aquele cujo sequestro é mais exequível, este deve ser preferencialmente separado dos outros através de um processo de captura adequado.

Seguidamente vão ser analisados os métodos acima citados, pois são aqueles que actualmente devem ser equacionados para mitigar as alterações climáticas. No entanto, deve ficar aqui referido que há já investigadores a trabalhar no sentido de desenvolver métodos de captura de CO₂ de fontes difusas, nomeadamente na University of Calgary (Canadá). O investigador David Keith (2009) é o responsável da equipa que construiu uma torre de aspiração dentro da qual se encontra uma solução de hidróxido de sódio e cal que é pulverizada no ar e gera um processo químico com capacidade para isolar o CO₂.

2.4.1. CAPTURA PÓS-COMBUSTÃO

Os sistemas de pós-combustão (Figura 2.16) consistem, como o próprio nome indica, em sistemas cuja captura de CO₂ é posterior à queima de um combustível, geralmente fóssil. Esta tecnologia é já usada, em pequena escala, há várias décadas, para a posterior injeção do CO₂ em poços de exploração de pe-

tróleo (Enhanced Oil Recovery, EOR, processo descrito na secção 2.6.2), em formações carboníferas onde se proceda à recolha de metano (Enhanced Coalbed Methane Recovery, ECBMR, secção 2.6.1), ou também para a utilização deste gás na indústria alimentar (bebidas gaseificadas, por exemplo).

Dadas as preocupações actuais com o elevado volume de CO₂ emitido para a atmosfera, os estudos têm-se intensificado com o objectivo de criar soluções cada vez mais eficazes. A captura nos gases de combustão é actualmente uma boa resposta para a captura de CO₂ a grande escala, sendo já economicamente viável em alguns casos específicos.

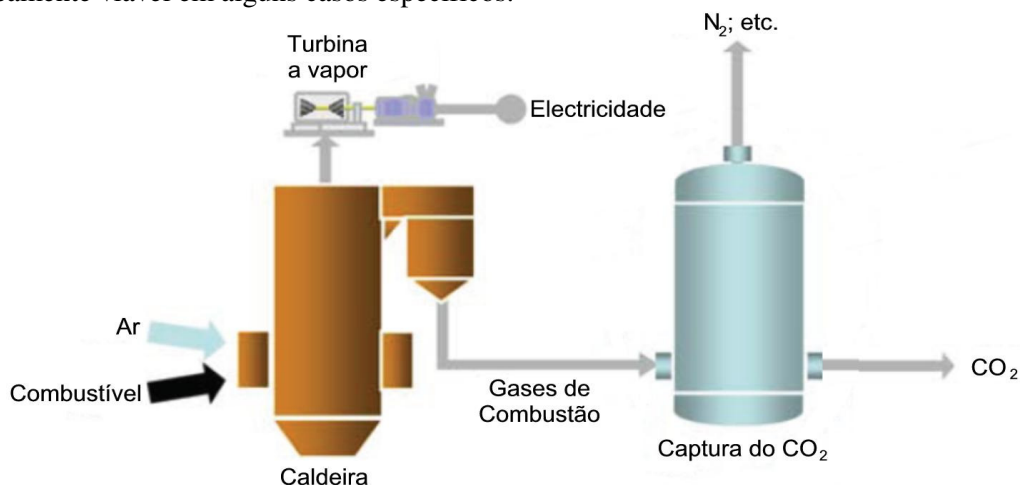


Figura 2.16 – Captura Pós-Combustão (Adaptado de NETL, 2007)

Há vários métodos que podem ser usados para capturar o CO₂ na pós-combustão. Um deles é pela separação dos restantes gases produzidos e emitidos para a atmosfera através do processo de Absorção. Este consiste numa transferência de massa entre as fases gasosa (gases de combustão) e líquida (solvente), que explora diferenças na solubilidade gás-líquido dos diferentes componentes da mistura que se pretende tratar. Por essa razão, um dos pontos críticos para se obter uma eficiente separação é a escolha do solvente. A natureza química do soluto e do solvente deve ser semelhante para que a solubilidade seja maior. O solvente pode ser um líquido não reactivo e a solubilização do soluto é apenas um processo físico (forças de interacção de Van der Waals), ou pode ser um líquido que produz uma reacção rápida com o soluto, o que faz aumentar a velocidade de absorção e a quantidade a ser absorvida. Este último tipo de solvente químico é usado, por exemplo, quando o soluto se encontra em baixas concentrações, pois é um processo mais selectivo, ou quando se pretende converter um composto perigoso num composto mais inócuo (não é o caso do CO₂) (Químicos, 2010a).

A capacidade que um solvente tem de absorver um soluto gasoso é função, para além da afinidade química entre ambos, da temperatura a que se dá a reacção e da pressão parcial do soluto. Assim, a absorção física é mais indicada para misturas mais concentradas, e a reactiva para as menos. As misturas mais concentradas são produzidas, por exemplo, nas centrais de carvão pulverizado (PC: Pulverized Coal) mais modernas, ou nas de ciclo combinado de gás natural (NGCC: Natural Gas Combined Cycle). Os solventes físicos a usar podem ser, entre outros, o etilenoglicol ou o carbonato de propileno para remover o CO₂ de correntes gasosas mais concentradas (~10 a 50 %), e, para concentrações mais baixas de CO₂ (~1 a 10 %, na maioria dos gases de combustão), os solventes químicos podem ser soluções aquosas de alcanolaminas (como a monoetanolamina, MEA, dietanolamina, DEA, ou a trietanolamina, TEA), as quais reagem reversivelmente com o soluto. A regeneração pode ser feita por diminuição de pressão, no primeiro caso, ou por aumento de temperatura (para que o soluto vaporize) no segundo caso, originando, no entanto, maiores gastos energéticos. Em ambos os casos, depois de se

proceder à regeneração, obtém-se CO₂ concentrado, o qual será posteriormente armazenado. O solvente é reciclado e introduzido novamente no processo (Cussler, 1997; Strigle, 1987).

Outro processo de captura pós-combustão é a Adsorção. Este consiste em utilizar uma superfície sólida, tal como o carvão activado ou zeólitos (silicatos de alumínio, de estrutura porosa), para adsorver o CO₂ presente numa determinada mistura gasosa (Químicos, 2010b).

A separação do CO₂ por membranas é mais um processo associado à captura. Existem vários materiais disponíveis, nomeadamente, materiais porosos inorgânicos, materiais não porosos metálicos (paládio, por exemplo), polímeros e zeólitos. As membranas não conseguem separar o CO₂ com a eficiência necessária apenas num passo. É, portanto, necessário repetir o processo até se atingir um grau de pureza conveniente. Este aspecto é responsável por aumentar o grau de complexidade associado a um crescente consumo de energia e custos no sistema. Este tipo de tecnologia está ainda numa fase embrionária e muito desenvolvimento, nomeadamente em larga escala, é necessário até que seja possível aplicar esta tecnologia na captura de CO₂ em centrais termoeléctricas (Otter [et al.], 2005).

Há outras tecnologias de pós-combustão em fases iniciais de investigação. A solidificação criogénica do CO₂ contido nos gases de exaustão, por exemplo, tem mostrado resultados positivos (NETL, 2007).

Por se concretizarem a jusante do processo de combustão, mas antes do escape dos gases para a atmosfera de forma a que o CO₂ não se dissipe tornando a captura menos eficaz, os vários mecanismos de captura têm em comum uma grande vantagem: podem ser instalados em unidades industriais e centrais eléctricas existentes, sem grandes modificações na linha de produção e nas tecnologias de combustão originais; é o chamado *retrofitting*.

Como desvantagem tem-se o óbvio aumento de custos devido ao equipamento de grandes dimensões necessário, devido à renovação periódica dos agentes de absorção e adsorção (dado que os solventes são degradados pelo oxigénio e impurezas, como o NO_x e o SO_x), e, ainda, devido aos gastos adicionais de energia para retirar o CO₂ do solvente no caso da absorção, para fazer com que os gases de combustão circulem através de membranas quando é o caso, ou para refrigeração no caso da criogenia.

2.4.2. CAPTURA PRÉ-COMBUSTÃO

Nos sistemas de pré-combustão (Figura 2.17) o carbono é extraído do combustível (tipicamente gás natural metano ou carvão pulverizado) antes da sua queima, produzindo o combustível “limpo” hidrogénio (H₂). A combustão de H₂ não emite CO₂, mas, maioritariamente, vapor de água.

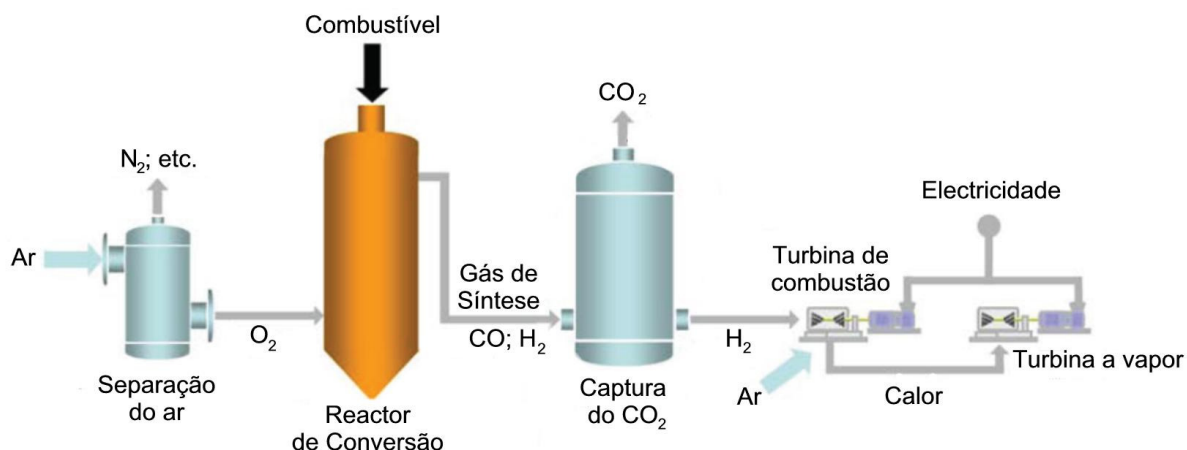


Figura 2.17 – Captura Pré-Combustão (Adaptado de NETL, 2007)

O sistema consiste em três fases distintas. Primeiramente os constituintes do ar são separados, obtendo-se uma mistura constituída maioritariamente por oxigénio. De seguida, o combustível reage de forma parcial com o oxigénio, ar ou vapor de água, num ambiente de alta pressão (“reactor de conversão”), produzindo uma mistura (“gás de síntese”) constituída essencialmente por monóxido de carbono (CO) e por hidrogénio. Numa terceira fase, o CO reage com o vapor de água produzindo CO₂ e mais H₂. O CO₂ é, então, separado, comprimido e conduzido para armazenagem, e o H₂ utilizado como combustível, por exemplo numa turbina de gás combinado.

A implementação desta tecnologia na arquitectura das actuais centrais energéticas representa uma mudança radical na sua construção, contudo, a maioria dos elementos presentes já foram demonstrados adequados noutros processos industriais. Um dos novos aspectos a ter em consideração é o H₂ produzido. Apesar de ser expectável carburar o H₂ no estado puro em turbinas de gás com poucas alterações, a verdade é que esta tecnologia ainda não foi demonstrada seguindo este exacto procedimento. Actualmente é prática corrente diluir o H₂ com azoto (N₂) (Otter [et al.], 2005).

Esta alternativa surge numa tentativa de solucionar alguns inconvenientes verificados na pós-combustão, uma vez que aumentando a concentração de CO₂, isto é, a sua pressão parcial na mistura gasosa, tem-se a vantagem de reduzir a dimensão do equipamento por haver uma maior facilidade de separação, e permitir a utilização de outros solventes diminuindo o custo energético associado.

A captura pré-combustão tem ainda como vantagens o elevado controlo nas emissões do CO₂ (90 a 95 % de CO₂ é capturado), o baixo risco tecnológico, a possibilidade de vir a ser o método mais eficiente, e ainda o facto de, com a produção de um combustível transportável “limpo”, se puder actuar na mitigação das emissões das actuais pequenas e dispersas fontes de CO₂ (Storage, 2010).

Os principais inconvenientes são a necessidade de pulverização do combustível, o elevado investimento para novas centrais dedicadas, o aumento das emissões de NO_x que irá obrigar à instalação de dispendiosos purificadores, e por fim, a menor eficiência das turbinas alimentadas a H₂ quando comparadas com as alimentadas convencionalmente.

2.4.3. CAPTURA COMBUSTÃO “OXY-FUEL”

A combustão “oxy-fuel” (Figura 2.18) consiste na queima de combustíveis fósseis em oxigénio puro, por oposição ao ar, resultando numa combustão mais completa. Desta resulta um gás de exaustão constituído por cerca de 90% em volume de CO₂, sendo o restante vapor de água, o qual pode facilmente ser separado por condensação. Por vezes, poderá ser necessário um tratamento prévio do gás de combustão para lhe extrair a contaminação atmosférica e os gases não condensados (como o azoto), antes de se proceder ao transporte do CO₂ para o local de armazenamento.

O O₂ é produzido através de separação criogénica do ar, técnica largamente utilizada na indústria do aço. A vantagem deste sistema é que os gases de combustão são muito ricos em CO₂, o que facilita a sua separação – há quem defenda que este sistema tem potencial para a captura dos 100% do CO₂ produzido. É ainda de atender à ausência de resíduos de solvente, aqui não necessário para a captura do CO₂, e a possibilidade de reconverter (*retrofitting*) centrais a carvão existentes.

A principal desvantagem é que a separação criogénica do ar é extremamente dispendiosa e consumidora de energia – para uma típica central a gás de 500 MW, o fornecimento de oxigénio em estado quase puro requer pelo menos 15% da electricidade que a central gera anualmente. Contudo, uma nova e promissora tecnologia chamada, combustão química em *looping*, está em desenvolvimento. Com esta técnica o oxigénio do ar é removido por oxidação de um composto metálico que pode ser reduzido durante a combustão, permitindo que o oxigénio seja libertado (Mattisson, 2001).

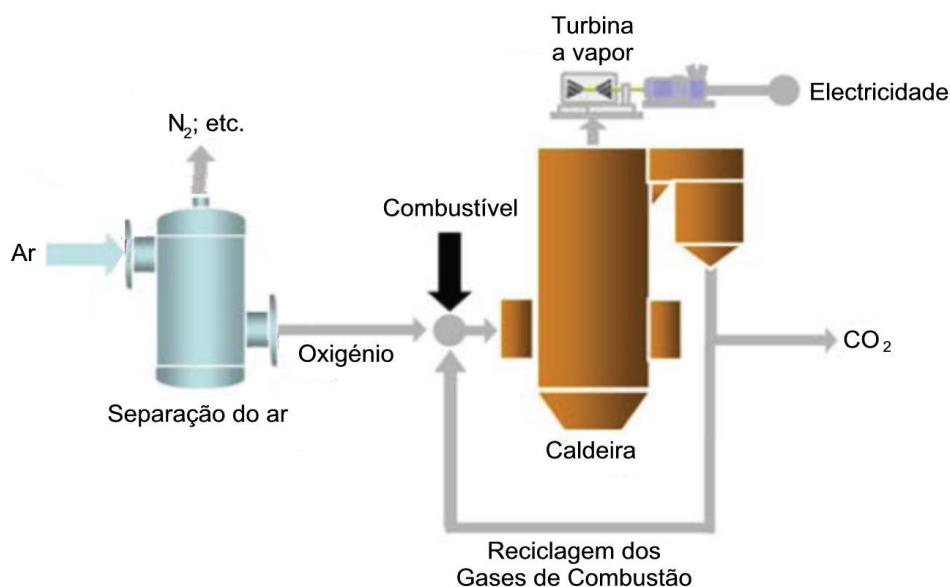


Figura 2.18 – Combustão "Oxyfuel" (Adaptado de NETL, 2007)

Toda a tecnologia de combustão "oxy-fuel" encontra-se numa fase relativamente inicial. Há locais onde estão a ser construídas centrais piloto de raiz, e há outros onde projectos comerciais de centrais eléctricas com esta tecnologia estão já em estados avançados de desenvolvimento, mas ainda não se pode fazer referência ao sucesso de um grande empreendimento que utilize esta tecnologia.

2.4.4. INFLUÊNCIA DOS SISTEMAS DE CAPTURA NO DESEMPENHO DAS CENTRAIS ELÉCTRICAS

Numa primeira fase, os desenvolvimentos das centrais termoeléctricas foram direccionados principalmente para o aumento da potência. Com o aumento das preocupações ambientais, o desenvolvimento das centrais passou a ser mais orientado para a melhoria de rendimento, isto é, produzir a mesma energia com menos quantidade de combustível, com a consequente redução dos impactos ambientais. Para isso contribui o desenvolvimento de novas ligas metálicas que possibilitaram o aumento da temperatura e pressão do vapor, e também a optimização de vários componentes, por exemplo, da turbina. O aumento de rendimento das centrais, especificamente de carvão, encontra-se ilustrado na Figura 2.19. Como se pode verificar, foi no fim da década de oitenta que houve uma mudança no progresso da tecnologia em termos de rendimento.

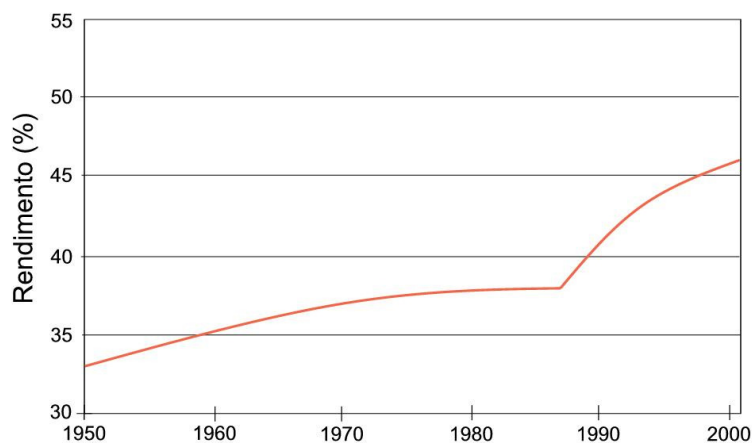


Figura 2.19 – Evolução do Rendimento das Centrais a Carvão (Teixeira, 2006)

Pela Figura 2.20 verifica-se que pequenas melhorias de rendimento levam a uma diminuição significativa das emissões.

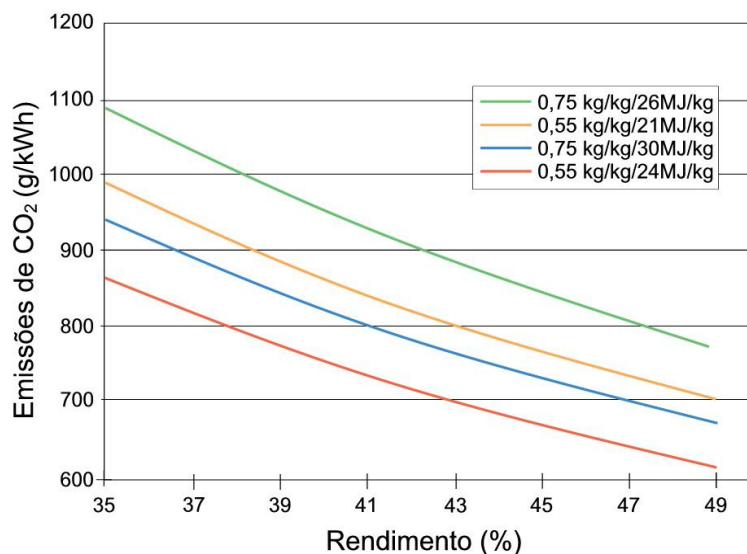


Figura 2.20 – Influência do Rendimento nas Emissões de CO₂ de uma Central a Carvão (Teixeira, 2006)

Atendendo agora às tecnologias de captura, note-se que apesar do desenvolvimento tecnológico estar a caminhar no sentido de percentagens de CO₂ capturado cada vez maiores (80, 90, ou no limite 100%), os sistemas de captura requerem quantidades significativas de energia para o seu funcionamento. Para além disso, reduzem a eficiência líquida das centrais em que são instalados, o que significa que para gerar cada quilowatt-hora (kWh) será necessário mais combustível.

De entre as diversas tecnologias disponíveis para a produção de electricidade, destacam-se as seguintes:

- **PF (Pulverized Fuel):** Carvão Pulverizado: Estas centrais eléctricas queimam o carvão pulverizado produzindo calor que alimenta as turbinas. São responsáveis pela produção de cerca de 50 % da energia eléctrica do mundo.
- **IGCC (Integrated Gaseification Combined Cycle):** Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada de Carvão: Os poluentes são retirados antes da combustão, o que torna essa reacção mais eficiente do que nas outras tecnologias a carvão em que o controlo da poluição é efectuado posteriormente à combustão.
- **NGCC (Natural Gas-fired Combined Cycle):** Estas centrais constituem uma tecnologia avançada de geração de energia que permite melhorar a eficiência do gás natural.

No Quadro 2.3 está resumida a informação relativa à eficiência térmica de várias centrais que utilizam as tecnologias de combustão acima citadas, com e sem sistemas de captura de CO₂.

As centrais a gás natural NGCC sem sistema de captura, são as mais eficientes com valores compreendidos entre os 55% e os 56%. A eficiência é calculada com base no poder calorífico inferior. As centrais PF e as centrais IGCC (*dry feed*) têm uma eficiência semelhante (43%-44%). As centrais *slurry feed* têm as eficiências mais baixas com 38%. Este valor é baixo porque a conversão do carvão a gás no gaseificador *slurry feed* tem uma eficiência muito baixa.

Quadro 2.3 – Eficiência Térmica de Centrais Termoeléctricas (Adaptado de IEA, 2007)

Combustível	Tecnologia de Geração de Electricidade	Tecnologia de Captura de CO ₂	Eficiência (%)
Carvão	PF	-	44,0
		Pós-Combustão	35,3
		Combustão Oxy-Fuel	35,4
	IGCC, <i>dry feed</i>	-	43,1
		Pré-Combustão	34,5
	IGCC, <i>slurry feed</i>	-	38,0
Pré-Combustão		31,5	
Gás Natural	NGCC	-	55,6
		Pós-Combustão	49,6
		Combustão Oxy-Fuel	44,7

Como já foi referido, a captura do CO₂ necessita de grandes quantidades de energia, contribuindo por isso para a diminuição da eficiência térmica das centrais. As centrais NGCC continuam a ter a eficiência mais alta após a implementação de tecnologias de captura de CO₂, mas com uma redução da eficiência térmica a rondar os 6,0%-11,0%, em comparação com centrais NGCC sem CCS. As centrais IGCC *slurry feed*, equipadas com CCS apresentam as eficiências mais baixas, apenas com 31,5%.

A redução da eficiência verificada entre as centrais com e sem sistema de captura de CO₂ deve-se a vários factores, variando o peso destes, como é natural, com a tecnologia e o combustível utilizado. A Figura 2.21 resume os principais factores envolvidos na redução de eficiência de uma central eléctrica.

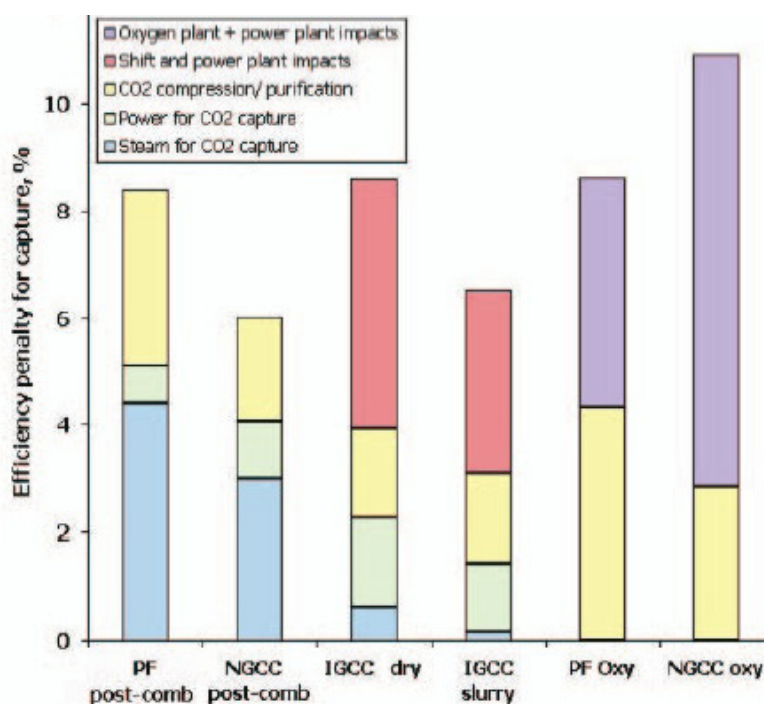


Figura 2.21 – Penalização na eficiência por introdução de tecnologias de CCS (Adaptado de IEA, 2007)

Analisando a figura anterior verifica-se que uma grande quantidade de energia consumida nos sistemas de pós-combustão deve-se ao vapor utilizado para regenerar o solvente usado na captura do CO₂, ou mais concretamente, à sua baixa pressão.

As centrais a gás natural com sistemas de pós-combustão continuam a ser penalizadas em termos de eficiência energética, contudo, a menor redução de eficiência deve-se à necessidade de capturar menos CO₂, uma vez que o gás natural tem menos carbono que o carvão por unidade de energia.

A quantidade de CO₂ emitido, capturado ou evitado por centrais termoeléctricas apresenta-se resumidamente no Quadro 2.4. A quantidade de CO₂ evitada corresponde à emissão por kWh de uma central com captura de CO₂ quando comparado com as emissões de uma central padrão (central *baseline*) sem captura de CO₂.

Consideraram-se três tipos de centrais padrão: para o mesmo tipo de tecnologia mas com captura de CO₂; central PF; e central NGCC.

Quadro 2.4 – CO₂ Emitido, Capturado e Evitado em função das tecnologias de captura (Adaptado de IEA, 2007)

Fuel	Power generation technology	CO ₂ capture technology	CO ₂ emissions g/kWh	CO ₂ captured g/kWh	CO ₂ avoided g/kWh		
					Same technology baseline	PF base line	NG CC base line
Coal	PF	None	743	—	—	—	—
		Post-comb	92	832	651	651	287
		Oxy	84	831	659	659	295
	IGCC (dry)	None	763	—	—	—	—
		Pre-comb	142	809	621	601	237
		IGCC (slurry)	None	833	—	—	—
Gas	NGCC	Pre-comb	152	851	681	591	227
		None	379	—	—	—	—
		Post-comb	63	362	316	680	316
		Oxy	12	403	367	731	367

A introdução de tecnologias de captura de CO₂, como atrás referido, reduz a eficiência das centrais eléctricas, o que leva a que a produção de cada kWh acarrete maior emissão de CO₂. Por esta razão, quando centrais eléctricas com a mesma capacidade e com a mesma tecnologia são colocadas lado a lado, verifica-se que a quantidade de emissões evitadas é sempre inferior à quantidade de CO₂ capturado. Contudo, em certas circunstâncias centrais com esta tecnologia, poderão substituir centrais antigas e ineficientes aumentando assim a quantidade de CO₂ evitado.

A Figura 2.22 mostra a diferença de emissões de CO₂ entre uma central eléctrica com captura de CO₂ e uma sem.

Como foi anteriormente referido, o aumento da produção de CO₂ nas unidades com CCS, deve-se à diminuição da eficiência energética devido ao consumo adicional de energia em todos os processos que passam a fazer parte do acto de produzir energia, nomeadamente, a captura, o transporte e o

armazenamento. Além disso, qualquer fuga no transporte, por exemplo, onde em princípio a probabilidade de ocorrência da mesma será maior, resultará numa grande quantidade de “CO₂ produzido por unidade de produto” (barra de baixo) relativamente à central de referência (barra de cima) sem captura.

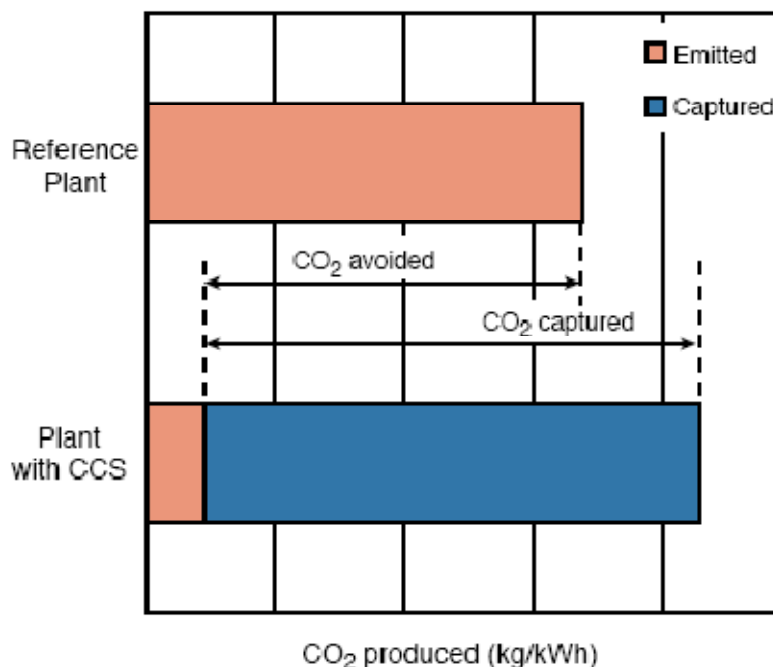


Figura 2.22 – Captura de CO₂ em centrais eléctricas (IPCC, 2005)

2.5. TRANSPORTE DO CO₂

É pouco provável que as fontes de CO₂ onde a instalação de sistemas de captura é economicamente rentável se localizem nas redondezas de locais possíveis de armazenamento. Assim, após a captura, o CO₂ precisa de ser comprimido e transportado até ao seu local de injeção.

O transporte é hoje em dia o processo menos complicado na cadeia do CCS, uma vez que é uma tecnologia já existente, e em que os custos podem ser realisticamente estimados.

A principal complicação com o transporte de CO₂ é que este composto comporta-se de formas diferentes quando sujeito a variações de pressão e temperatura. Deste modo, o transporte de CO₂ tem que ser cuidadosamente controlado para prevenir a solidificação e a ocorrência de bloqueios.

Existem dois métodos eficazes para efectuar o transporte de grandes volumes de CO₂: transporte por gasodutos e transporte por navios. É também possível fazer o transporte através de camiões ou comboios, em recipientes estanques, com o CO₂ geralmente na forma líquida. No entanto, estas duas soluções não são exequíveis para grandes quantidades.

2.5.1. TRANSPORTE POR GASODUTOS

Os gasodutos, ou mais correctamente os “carbodutos”, são actualmente uma tecnologia válida e reconhecida, e representam a forma mais comum de transporte de CO₂ (Figura 2.23).

A maioria dos gasodutos de grande escala é dimensionada para o transporte do CO₂ em fase supercrítica/densa. Evita-se, assim, a solidificação do CO₂ e permite-se que ele seja bombado como líquido.



Figura 2.23 – Transporte por Gasodutos (Araújo, 2007; CO₂ Capture Project, 2010)

O transporte é, então, feito depois do CO₂ ter sido comprimido até pressões superiores a 10 MPa. Ao longo do gasoduto são construídas estações de recompressão, que garantem que a pressão se mantém acima do valor referido, para evitar os problemas já descritos.

Impurezas como metano, sulfeto de hidrogénio, azoto e água, também afectam as propriedades do CO₂. A água é a mais crítica destas impurezas, uma vez que o CO₂ nela dissolvido forma uma solução ácida que corrói o aço das tubagens. Adicionalmente, cristais solidificados de CO₂ hidratado podem-se formar quando o CO₂ e água se misturam, causando bloqueios nos gasodutos. Por estas razões o CO₂ tem que ser seco, isto é, isolado da água, antes do transporte.

O primeiro gasoduto a transportar CO₂ industrialmente surgiu no início dos anos setenta nos USA. Ao longo de aproximadamente 3000 km este gasoduto transporta mais de 40 MtCO₂/ano, de origem natural e antropogénica, para melhorar a exploração de petróleo (EOR).

2.5.2. TRANSPORTE POR NAVIOS

Por vezes o transporte marítimo (Figura 2.24) pode ser economicamente atractivo, principalmente se o transporte for de longa distância. Nestas circunstâncias o transporte do CO₂ é feito de forma similar ao transporte de outros LPG (Liquefied Petroleum Gases), como o propano ou o butano.

A utilização de navios está ainda, no entanto, quase limitada apenas às indústrias de produtos alimentares. Estas transportam cerca de 100.000 toneladas de CO₂ por ano, o que é muito menos do que a quantidade que seria necessária transportar para o armazenamento comercial de CO₂. Os navios de transporte de CO₂ actuais estão concebidos para CO₂ no estado líquido, a temperaturas entre os -25 e os -30 °C e pressões de 14,3 atm a 17,3 atm (ou 1,4 a 1,7 MPa, respectivamente). A capacidade típica de um navio é de 850 até 1.400 toneladas de CO₂, o que para o transporte de grandes quantidades de CO₂ é insuficiente. Contudo, os navios usados no transporte de LPG, que suportam os LPG arrefecidos até -70 °C e pressurizados a 7,1 atm (0,7 MPa), poderiam conter mais de 24.000 toneladas de CO₂.

Como o transporte por via marítima não permite um fluxo contínuo de CO₂ entre a fonte industrial e a jazida de armazenamento, é necessário prever instalações intermédias de armazenamento. O gás natural, por exemplo, é armazenado quer em tanques de aço, quer em cavernas rochosas; ambas as alternativas devem ser estudadas para serem utilizadas, também, para o armazenamento temporário de CO₂.

Figura 2.24 – Transporte por Navios (Araújo, 2007; CO₂-Shipping, 2010)

2.5.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS ALTERNATIVAS

Uma estimativa dos custos envolvidos no transporte por gasoduto e por navio foi levada a cabo pelo IPCC. Em ambos os casos os custos dependem muito da distância e da quantidade transportada.

Como acontece com todas as infra-estruturas de abastecimento, o preço final está directamente associado à localização destas, isto é: é *onshore* ou *offshore*? É uma zona habitada ou não? Existem montanhas ou outros obstáculos naturais? Além disso, estes valores estão profundamente interligados com o preço do aço, pelo que, flutuações nesta matéria-prima têm impacto directo nos custos de transporte.

Em relação ao transporte por navio, sabe-se que os factores mais importantes em termos de custos se prendem com o volume do tanque e das características dos processos envolvidos na carga e descarga.

A Figura 2.25 compara os custos associados ao transporte por gasodutos e por navio. Considera-se que o fluxo mássico de CO₂ é constante a 6 MtCO₂/ano, e que os custos do transporte por navio incluem armazenamento temporário, taxas, custos de combustível, e actividades de carga e descarga. As curvas dos gasodutos são na verdade rectas, dado o declive constante correspondente a um custo constante, por unidade de comprimento. Verifica-se, então, que se o transporte por navio for uma opção, ela é a mais viável para distâncias superiores a 1.000 Km.

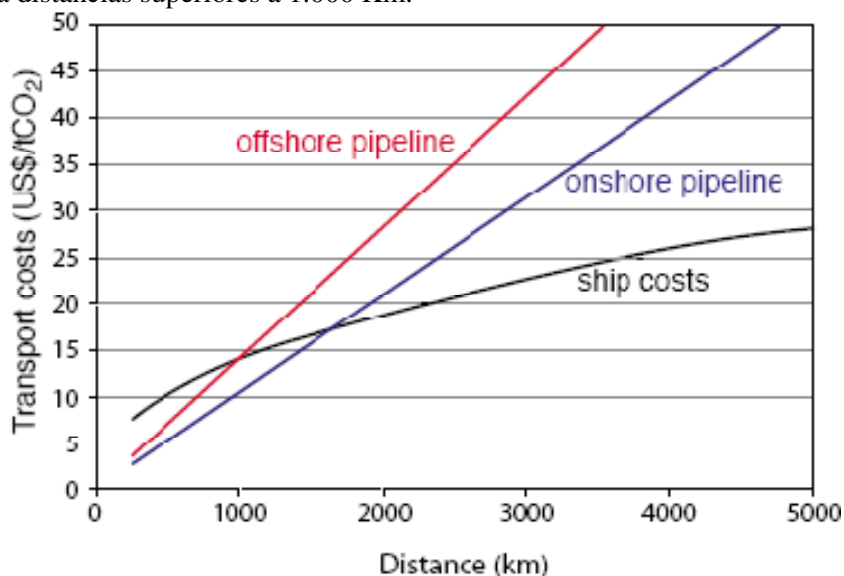


Figura 2.25 – Custo das várias alternativas de transporte, em função da distância (IPCC, 2005)

Se o objectivo for o armazenamento marítimo, então o transporte mais adequado estará ainda dependente do método de injecção.

2.6. ARMAZENAMENTO DO CO₂

O dióxido de carbono capturado com o objectivo de reduzir a emissão de GHG para a atmosfera, precisa agora de ser armazenado em locais próprios. Uma vez que, como se viu, uma grande parte dele provém de combustíveis fósseis recolhidos da litosfera, pensou-se que seria uma boa opção devolver o carbono ao subsolo, mas desta vez sob a forma de CO₂. Há vários locais do mundo onde até já se encontrou CO₂ preso entre os poros de rochas sedimentares, o que terá ocorrido de forma natural aquando da formação destas. A ideia do armazenamento geológico procura, então, reproduzir este fenómeno natural que atesta o grande potencial que as formações geológicas possuem para o armazenamento de gases.

É necessário ter em consideração vários aspectos quando se trata do armazenamento de CO₂ (Gomes, 2008):

- o período de armazenamento deve ser longo, de preferência centenas ou milhares de anos;
- o custo de armazenamento, incluindo o transporte desde o local de captura, a injecção e a monitorização, deve ser minimizado;
- os métodos utilizados não podem violar nenhuma lei ou regulamentação, nacional ou internacional;
- os impactos ambientais devem ser cuidadosamente estudados, e devem ser avaliadas formas de os tornar tão mínimos quanto possível;
- a probabilidade de ocorrência de acidentes deve ser praticamente nula.

Os principais tipos de reservatórios possíveis para o armazenamento são: (Vicili, 2007)

- jazidas de carvão (filões nunca explorados ou minas abandonadas) onde a exploração do minério não tem benefícios económicos (por exemplo, quando as profundidades a que se localiza o carvão são muito elevadas);
- campos de gás ou petróleo maduros, isto é, já explorados ao máximo, ou também em campos ainda em exploração;
- formações salinas, que são locais no subsolo geralmente preenchidos com água subterrânea salobra que não pode ser utilizada para consumo;
- o oceano, a elevadas profundidades.

Segundo João Marcelo Ketzer, coordenador do centro de investigação brasileiro CEPAC (Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono), além da importante função de preservação ambiental, o armazenamento geológico de CO₂ pode ser economicamente vantajoso. Nos campos de petróleo, o CO₂ ao ser injectado provoca um aumento de pressão da cavidade, o que faz com que o petróleo ali aprisionado e que doutra forma não se conseguiria capturar seja deslocado para um poço de bombagem (EOR). Em filões de carvão, o armazenamento de CO₂ pode resultar na libertação de gás metano (gás natural) caso este se encontre adsorvido na matriz porosa do carvão. Se tal acontecer ele pode depois ser colectado e comercializado (ECBMR) (Vicili, 2007).

O CO₂ injectado nos poros e fracturas de formações geológicas permeáveis pode provocar a deslocação dos fluidos inicialmente lá presentes, pode dissolver-se nos mesmos fluidos, pode reagir com os minerais da formação, ou pode causar uma combinação de processos.

A injeção aumenta a pressão perto do poço, permitindo a entrada do CO₂ para o reservatório. O valor e distribuição espacial da variação da pressão na formação dependerá da taxa de injeção, da permeabilidade e espessura da formação de injeção, da presença ou ausência de barreiras impermeáveis, e da geometria do sistema hidrológico subterrâneo dessa região. Uma vez injectado na formação, os mecanismos primários de fluxo e transporte que controlam a propagação do CO₂ incluem (IPCC, 2005):

- o escoamento devido a gradientes de pressão criados pelo processo de injeção;
- o escoamento devido a gradientes hidráulicos naturais;
- a flutuabilidade causada pela diferença de pressão entre o CO₂ e os fluidos da formação;
- difusão;
- dispersão causada por heterogeneidades da formação e contrastes de mobilidade entre o CO₂ e os fluidos da formação;
- dissolução nos fluidos da formação;
- mineralização;
- retenção nos espaços porosos;
- adsorção do CO₂ em material orgânico presente na formação.

No caso da injeção em carvão, em adição a alguns dos processos acima listados, ocorre a desadsorção de gases (particularmente CH₄) previamente adsorvidos no carvão, o que por sua vez conduz à variação do volume do próprio carvão.

A taxa de percolação depende do número e propriedades dos fluidos presentes na formação, isto é, a presença de várias fases diferentes pode provocar o decréscimo da permeabilidade e tornar a percolação mais lenta, principalmente caso haja fluidos imiscíveis.

Uma vez que o CO₂ supercrítico é menos viscoso que a água e o petróleo (numa ordem de grandeza ou mais), a percolação é controlada pelo contraste entre a mobilidade do CO₂ e dos fluidos da formação (Celia [et al.], 2005). Em comparação com o gás natural, o CO₂ é, no entanto, mais viscoso.

A magnitude das forças de impulsão que conduzem ao fluxo na vertical dependem também do tipo de fluido existente *in situ*. Por exemplo, em formações salinas as forças que impulsionam o CO₂ em direcção à superfície são maiores do que as existentes nos reservatórios de petróleo, devido à menor diferença de densidades no segundo caso, particularmente se o petróleo em causa e o CO₂ não forem miscíveis. Por outro lado, em reservatórios de gás natural, acontece o oposto, com o CO₂ a deslocar-se para o fundo, devido à sua maior densidade (Oldenburg [et al.], 2001).

À medida que o CO₂ percola pelo maciço, algum dele dissolve-se na água da formação. Segundo resultados de simulações numéricas, em sistemas com velocidades de escoamento baixas, verificou-se que, ao fim de décadas, mais de 30 % do CO₂ injectado se dissolve na água (Doughy [et al.], 2001). Se o CO₂ for injectado numa estrutura fechada, uma vez que não há fluxo da água nela contida, a dissolução completa do CO₂ demorará muito mais tempo devido ao reduzido contacto com água não saturada. Quando dissolvido, o CO₂ percola pelo maciço, inicialmente devido ao facto de estar sob pressão, mas à medida que vai havendo perda de carga ele tenderá a seguir o fluxo natural das águas subterrâneas. É de notar que a água saturada com CO₂ é ligeiramente mais densa (cerca de 1 %) que a água original da formação (Enick e Klara, 1990).

A eficácia do armazenamento geológico depende da combinação de mecanismos de retenção físicos e geomecânicos (Figura 2.26). Os locais de armazenamento mais eficazes são aqueles onde o CO₂ ficará imóvel por estar preso permanentemente sob uma espessa camada selante, de baixa permeabilidade, **aprisionamento estrutural e estratigráfico**. O CO₂ quando adsorvido na superfície porosa do carvão, **aprisionamento residual**, considera-se que está também eficazmente armazenado. Igualmente

considerado como um mecanismo seguro, o **aprisionamento mineral** consiste numa reacção química que resulta na formação dos minerais sólidos carbonetos. Este mecanismo tem uma baixa contribuição na retenção do CO₂ no subsolo, o que é bom na medida em que caso estas reacções se dessem com mais facilidade poderia haver poros a serem tapados, o que diminuiria a possibilidade de aprisionamento residual. Por fim, o **aprisionamento por dissolução** consiste na incorporação das moléculas de CO₂ pelas de H₂O.

Tal como é referido na imagem da esquerda, a segurança de armazenamento aumenta com o tempo.

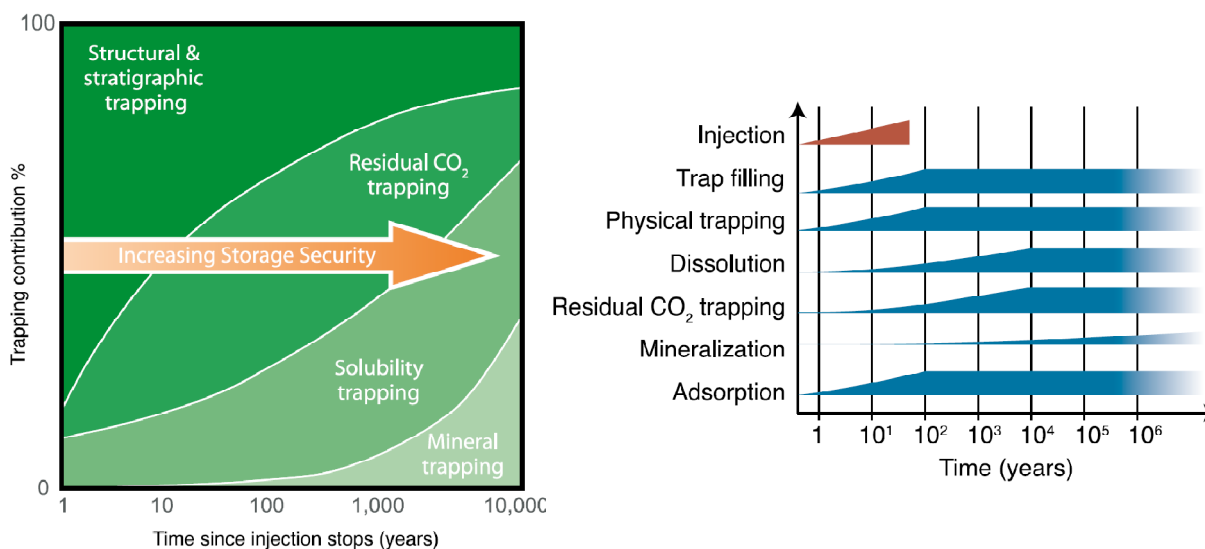


Figura 2.26 – Evolução dos vários mecanismos de aprisionamento do CO₂ (IPCC, 2005)

Nos pontos seguintes, faz-se a descrição de cada uma das alternativas de armazenamento geológico.

2.6.1. ARMAZENAMENTO EM FORMAÇÕES CARBONÍFERAS

O carvão, rocha sedimentar resultante da decomposição ao abrigo do ar de matéria orgânica, é geralmente encontrado em veios ou filões. Estes localizam-se em conjuntos rochosos que, frequentemente, foram enrugados, fendidos e deslocados por grandes movimentos tectónicos. Sendo um recurso abundante e bem distribuído, é muito procurado para a produção de energia. No entanto, devido à configuração geológica da jazida ou à localização em profundidade da mesma, a exploração não é por vezes rentável. Existem no mundo muitas minas de carvão abandonadas. Em situações deste tipo, pode-se aproveitar o grande poder de retenção de gases na matriz porosa e fendilhada do carvão, para o armazenamento de CO₂ (Oliveira, 1997).

Deve-se ressaltar, no entanto, que a categorização de uma formação carbonífera como não rentável economicamente para a exploração de minério deve ser feita de forma prudente. As tecnologias de escavação evoluem rapidamente, e um local que hoje não compensa explorar, pode passar a sê-lo dentro de alguns anos. Faz-se esta referência uma vez que a partir do momento em que se proceder à injecção de CO₂, essa jazida, acrescida de distâncias de segurança, não poderá ser minada.

Na natureza, há filões de carvão que contêm gases, como o CH₄, retidos nos poros superficiais ou nas fracturas do filão. Se essas jazidas nunca tiverem sido perturbadas, podem conter quantidades consideráveis (mais de 22 m³ por tonelada de carvão) de CH₄ de elevado grau de pureza. Este carvão encontra-se tipicamente entre os 300 e os 1500 metros abaixo da superfície (IEA, 2009).

Caso se proceda à injeção de CO₂ em jazidas de carvão, o CO₂ provocará a libertação do CH₄ aí aprisionado e ocupará os vazios onde ele se encontrava (Figura 2.27). Com base em estudos laboratoriais, estima-se que se consiga armazenar um volume de CO₂ duas vezes maior ao do CH₄ inicialmente adsorvido (Mazumder e Wolf, 2003).

Uma vez que esta técnica leva a uma melhoria do rendimento de uma jazida em termos de gás natural recolhido, ela ficou conhecida como ECBMR (Enhanced Coalbed Methane Recovery). Usando processos tradicionais de recolha de CH₄ do carvão consegue-se capturar cerca de 50 % do gás aí presente, em oposição aos 90 %, ou mais, que é possível obter com a ECBMR (IEA, 2009).

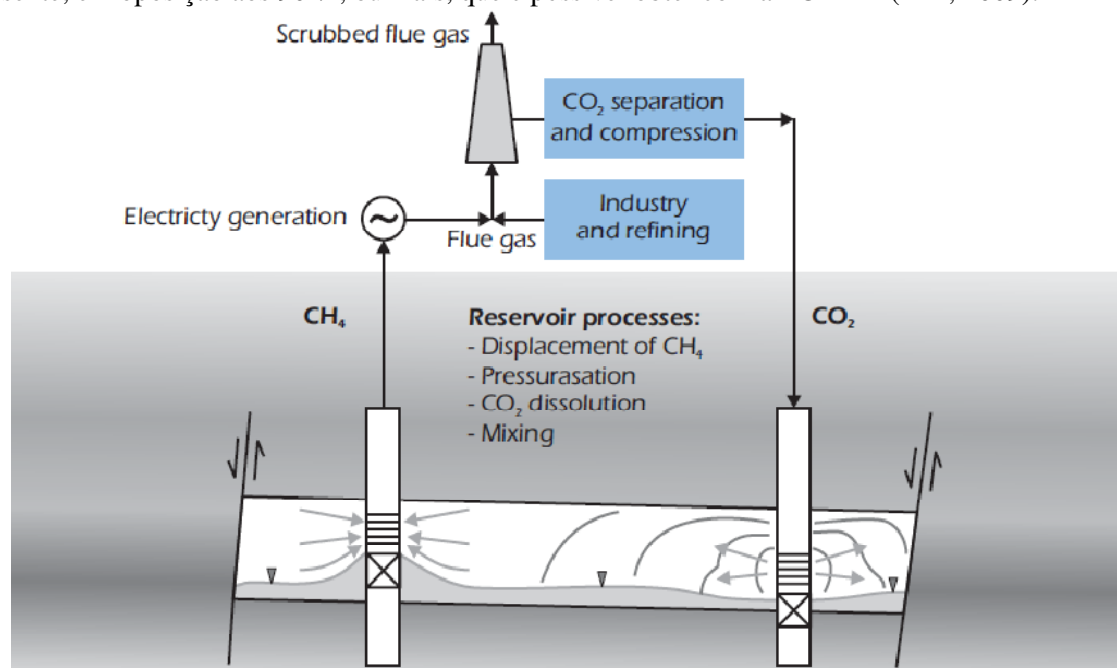


Figura 2.27 – Armazenamento em formações carboníferas com ECBMR (IEA, 2008)

A recolha de CH₄ de camadas de carvão vem sendo utilizada comercialmente nos USA há mais de 20 anos (Santucci, 2008). Há três anos, entrou em operação um projecto-piloto de ECBMR de treze furos, na Bacia San Juan, USA. Os resultados iniciais mostram que a produção de CH₄ aumentou devido à injeção de CO₂. Como já foi referido em Alberta, Canadá, também se está a proceder à ECBMR.

Estima-se que 200 GtCO₂ possam ser armazenadas em camadas de carvão pelo mundo (IEA, 2008).

Numa mina, à camada mineral que fica por baixo de uma falha ou da formação carbonífera dá-se o nome de chão ou muro (*footwall*), e à que fica por cima tecto (*hangingwall*), como mostra a Figura 2.28 (Oliveira, 1997; Cramez, 2006).



Figura 2.28 – Chão e tecto (Adaptado de Cramez, 2006)

Na Figura 2.29 encontra-se a vista tridimensional modelada de uma mina no Equador, bem como um corte vertical de uma outra mina, no Canadá. Na Figura 2.31 encontra-se o excerto da planta de uma mina Brasileira. É interessante perceber as profundidades atingidas pelas escavações e as dimensões de pilares (zonas não escavadas) e galerias. Em caso de injeção de CO₂ em minas abandonadas, serão volumes semelhantes aos destas figuras que constituirão o reservatório.

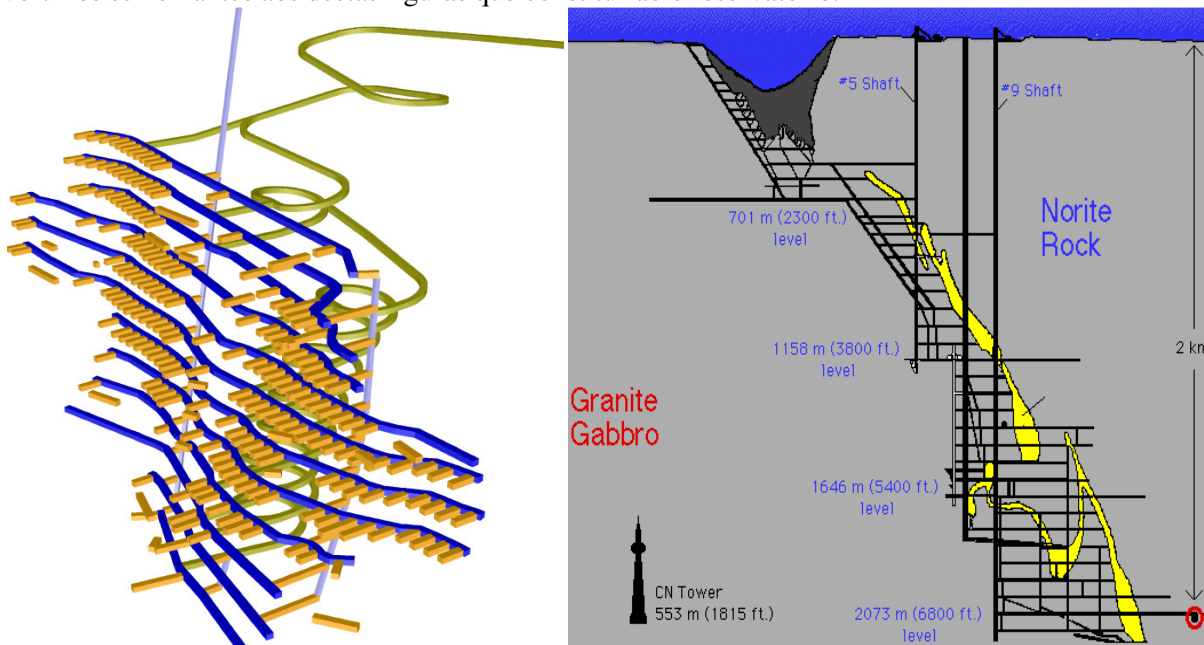


Figura 2.29 – Vistas tridimensional e corte vertical de minas (Met-Chem, 2010; LIP, 2010)

2.6.2. ARMAZENAMENTO EM JAZIDAS DE GÁS OU PETRÓLEO

Dá-se o nome de campos maduros aos reservatórios geológicos numa mesma região que abrigaram petróleo e/ou gás natural durante milhões de anos, e que se encontram no estágio final de exploração. A injeção de CO₂ em campos maduros de petróleo pode resultar num aumento da produção de hidrocarbonetos, através de uma técnica conhecida como EOR (Enhanced Oil Recovery) – Figura 2.30.

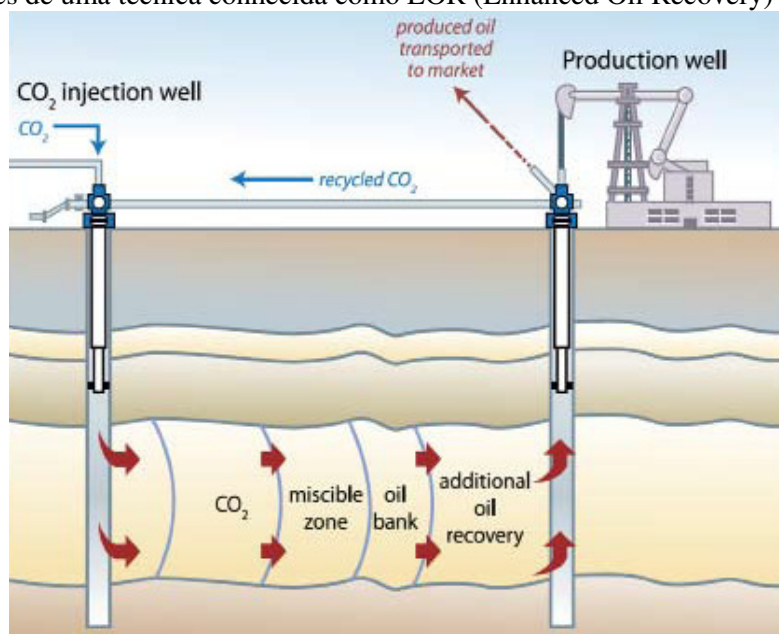


Figura 2.30 – Armazenamento em jazidas de petróleo com EOR (CO₂CRC, 2010)

38

Dependendo da pressão e da temperatura existentes no reservatório, o CO₂ injectado dissolve-se no petróleo, reduzindo a sua tensão interfacial e viscosidade, facilitando, assim, a mobilidade do petróleo no reservatório e aumentando a sua produção em até 40% do volume de petróleo residual (que não poderia ser extraído pelas técnicas convencionais). Estima-se que aproximadamente 1.000 Gt de CO₂ possam ser armazenadas nos campos de petróleo do mundo inteiro (Santucci, 2008).

O armazenamento de CO₂ em jazidas de gás e petróleo já é realizado há bastante tempo. Recentemente, tem-se intensificado o estudo e realização obras neste campo devido às já referidas preocupações com os efeitos do agravamento do efeito de estufa. Em 2000, 84 projectos comerciais e de investigação estavam operacionais com esta tecnologia.

O sucesso desta tecnologia depende da existência de um reservatório suficientemente poroso, isolado de formações não fechadas e afastado de bacias hidrográficas. Historicamente, os reservatórios extintos de petróleo e gás têm demonstrado ser eficientes em reter este tipo de gases, tal como hidrocarbonetos.

Os Estados Unidos são líderes nesta tecnologia e representam 72 dos 84 projectos em curso no Mundo em 2000. Estes projectos combinados produzem 200.772 barris de petróleo por dia. Este valor é pequeno, contudo, representam uma fracção de 0,3% dos 67,2 milhões de barris de petróleo diários produzidos no Mundo em 2000.

2.6.3. ARMAZENAMENTO EM FORMAÇÕES SALINAS

Aquíferos salinos consistem em reservatórios de água subterrânea com alto teor de salinidade, por vezes similar ou maior que a água do mar, e que, portanto, não podem ser utilizados para consumo directo, a menos que se proceda a onerosos processos de tratamento. Este tipo de formações geológicas subterrâneas apresenta um grande potencial de armazenamento de CO₂ estando disponível em vários locais e em grandes volumes.

A densidade do CO₂ depende, como já se viu no ponto 2.2.1, da profundidade da injecção, que determina a temperatura e pressão ambiente do sistema. A injecção deve ser realizada a profundidades superiores a 800 m, para que o CO₂ se mantenha em fase supercrítica. O CO₂ injectado nestas circunstâncias apresenta uma densidade de 0,5-0,9, sendo inferior ao ambiente salino envolvente. Desta forma, o CO₂ irá ascender ao topo do reservatório, pelo que é necessário retê-lo neste local através de camadas impermeáveis. Estas camadas estão muitas vezes associadas ao aquífero, contudo, se não estiverem presentes será necessário impermeabilizar a superfície exterior do reservatório.

Actualmente, apenas existe um projecto à escala comercial/industrial dedicado ao armazenamento geológico de CO₂. Este projecto está instalado no campo de gás natural Sleipner West, localizada no mar do Norte a cerca de 250 km da costa da Noruega. O gás natural explorado tem um teor em CO₂ de 9%, contudo, para poder entrar na rota comercial, o teor em CO₂ deve baixar para os 2,5%. Neste campo, o CO₂ capturado é comprimido e injectado directamente num aquífero de 250 m de espessura localizado abaixo do 800 do fundo do mar.

Cerca de 1 milhão de toneladas de CO₂ são armazenadas anualmente desde Outubro de 1996, o que equivale a 3% das emissões totais de CO₂ neste país. Prevê-se que este projecto possa armazenar mais de 20 Mt de CO₂ durante o seu tempo de vida.

2.6.4. ARMAZENAMENTO NOS OCEANOS

Os oceanos representam 70 % da superfície terrestre e a sua profundidade média é 3.800 m. O CO₂ é solúvel na água e trocas gasosas entre a superfície oceânica e a atmosfera ocorrem naturalmente.

Os oceanos são assim, e de longe o maior reservatório disponível para o CO₂ antropogénico. Estima-se que esta enorme massa de água salgada contém 40.000 GtC, valor superior à biosfera terrestre com 2200 GtC e muito superior à atmosfera “apenas” com 750 GtC. Se não considerarmos a camada superficial oceânica, a água em profundidade é insaturada de CO₂. Se injectássemos em profundidade uma quantidade de CO₂ antropogénico suficiente para reduzir para metade a concentração atmosférica, estima-se que a concentração de CO₂ subiria menos de 2% e implicaria uma descida do pH menor que 0,15 unidades.

É expectável que as consequências nos ecossistemas marinhos aumentem com a diminuição do pH, contudo, ainda se desconhece a natureza dessas consequências e quais serão os mecanismos de adaptação a este novo ambiente.

Além disso, os oceanos são já grandes sequestradores de CO₂. Numa escala de 1.000 anos, mais de 80% do carbono antropogénico emitido hoje será transferido para o mar. Assim, utilizar os oceanos como reservatórios de CO₂, apenas aceleraria este processo lento mas natural. Não há nenhuma limitação física para a quantidade de CO₂ antropogénico que possa ser armazenada no oceano (IPCC, 2005). Contudo, a uma escala milenar a quantidade armazenada dependerá do equilíbrio do oceano com a atmosfera.

A maioria do CO₂ capturado pelos oceanos concentra-se na fracção superior tendo-se verificado já uma descida no pH de 0,1, no entanto, até hoje não se verificou nenhuma alteração de pH em profundidade.

Existem duas técnicas altamente promissoras de injectar CO₂ no oceano: a primeira envolve a dissolução do CO₂ em profundidades médias (1.500-3.000 m) a outra, envolve a introdução de CO₂ abaixo dos 3.000 m dando origem a um fenómeno conhecido como *deep lake*. Este fenómeno reduz os riscos de fugas de CO₂ para a atmosfera.

Vários modelos, sustentados por observações e análises indicam que o CO₂ injectado em profundidade estará isolado da atmosfera durante várias centenas de anos e que a fracção retida aumentará em função da profundidade.

2.6.5. PROJECTOS EXISTENTES

a) O Projecto Sleipner, no Mar do Norte

O Projecto Sleipner, operado pela Statoil no Mar do Norte a cerca de 250 km da costa da Noruega, é o primeiro projecto de escala comercial dedicado ao armazenamento geológico de CO₂ numa formação salina. O CO₂ (cerca de 9%) proveniente da Jazida de Petróleo Sleipner Oeste é separado, depois injectado numa grande e profunda formação salina 800 m abaixo do leito do mar do Norte. O Projecto de Armazenamento de CO₂ em Aquíferos Salinos (Saline Aquifer CO₂ Storage, SACS) foi criado para monitorizar e pesquisar o armazenamento de CO₂. Desde 1995, o Programa Greenhouse Gas R&D da International Energy Agency tem trabalhado com a Statoil para organizar actividades de monitorização e investigação. Aproximadamente 1 MtCO₂ é removida do gás natural produzido e depois injectada anualmente na formação. A operação de injecção de CO₂ foi iniciada em Outubro de 1996 e, no início de 2005, mais de 7 MtCO₂ haviam sido injectadas numa taxa de aproximadamente

2.700 t/dia. Ao longo do projecto, é esperado serem armazenadas um total de 20 MtCO₂. Um diagrama simplificado do sistema de Sleipner é dado na Figura 2.32.

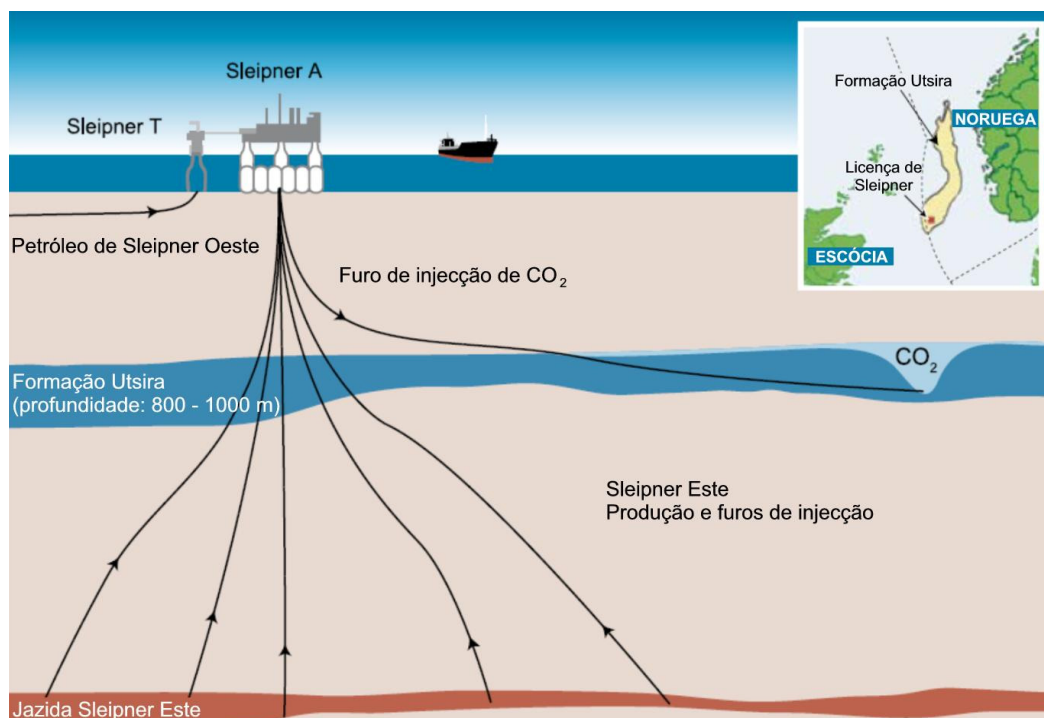


Figura 2.32 – Projecto Sleipner (IPCC, 2005)

A formação salina em que o CO₂ é injectado é uma salmoura saturada de arenito não consolidado a cerca de 800-1000 m abaixo do fundo do mar. A formação também inclui finas camadas secundárias de xisto, que influenciam a circulação interna do CO₂ injectado. A formação salina tem uma capacidade de armazenamento muito grande, da ordem de 1-10 GtCO₂. O topo da formação é bastante plano numa escala regional, embora contenha numerosas pequenas oclusões de baixa amplitude. A selagem primária do reservatório é feita por uma extensa e densa camada sobrejacente de xisto.

Este projecto está a ser realizado em três fases. A Fase-0 envolveu a recolha e avaliação de dados de base, a qual foi concluída em Novembro de 1998. A Fase-1 consistiu na avaliação da situação do projecto após três anos de injeção de CO₂. A Fase-2, interpretação de dados e verificação do modelo, começou em Abril de 2000.

O destino e o transporte da massa de CO₂ na formação de armazenamento tem sido monitorizado, com sucesso, através de ensaios sísmicos por lapso de tempo. Estes testes mostram também que a rocha de cobertura é um tampão eficaz que impede a migração de CO₂ para fora da formação de armazenamento. Actualmente, o CO₂ em Sleipner estende-se por uma área de cerca de 5 km². Estudos e simulações de reservatórios abrangendo centenas de milhares de anos têm demonstrado que o CO₂ irá eventualmente dissolver-se na água intersticial, a qual se tornará mais pesada e afundará, minimizando assim o potencial de fuga a longo prazo (Lindeberg e Bergmo, 2003).

b) O Projecto In Salah, na Argélia

O Projecto In Salah é um consórcio entre a Sonatrach, a BP e a Statoil localizado na região central do Saara da Argélia. É o primeiro projecto no mundo de grande escala dedicado ao armazenamento de

CO₂ num reservatório de gás (Riddiford [et al.], 2003). Os campos de exploração de Krechba, Teguentour e Reg, em In Salah, produzem gás natural com concentrações em CO₂ que vão até aos 10%, o que é superior à especificação de transporte. Assim, antes da entrega aos mercados na Europa, é necessário proceder à separação do CO₂ do combustível, o qual é seguidamente re-injectado num reservatório de arenito que contém água, a uma profundidade de 1800 m. Pretende-se que sejam injectadas para armazenamento até 1,2 MtCO₂/ano. A injeção de CO₂ começou em Abril de 2004 e, durante a vigência do projecto, estima-se que 17 MtCO₂ sejam geologicamente armazenados.

O complexo é constituído por quatro poços de produção e três poços de injeção (Figura 2.33). Furos horizontais de longo alcance (até 1,5 km) são utilizados para injectar CO₂ nas zonas do reservatório de permeabilidade alta.

A jazida de Krechba é uma anticlinal relativamente simples, isto é, a acumulação de gás natural acontece devido a uma armadilha estrutural materializada por uma dobra convexa na direcção dos estratos mais recentes.

A injeção de dióxido de carbono é feita a uma profundidade superior à zona de contacto do gás com a água no reservatório. Espera-se que o CO₂ injectado migre para a área actualmente preenchida com gás, após a retirada deste. A área foi mapeada tridimensionalmente com análises sísmicas e sondagens. Foram localizadas falhas profundas, mas em níveis mais superficiais a matriz rochosa apresenta-se intacta. O objectivo de armazenamento, no intervalo do reservatório, apresenta portanto uma incerteza estrutural mínima ou de risco. A vedação superior é uma sucessão de argilitos de espessura até 950 m.

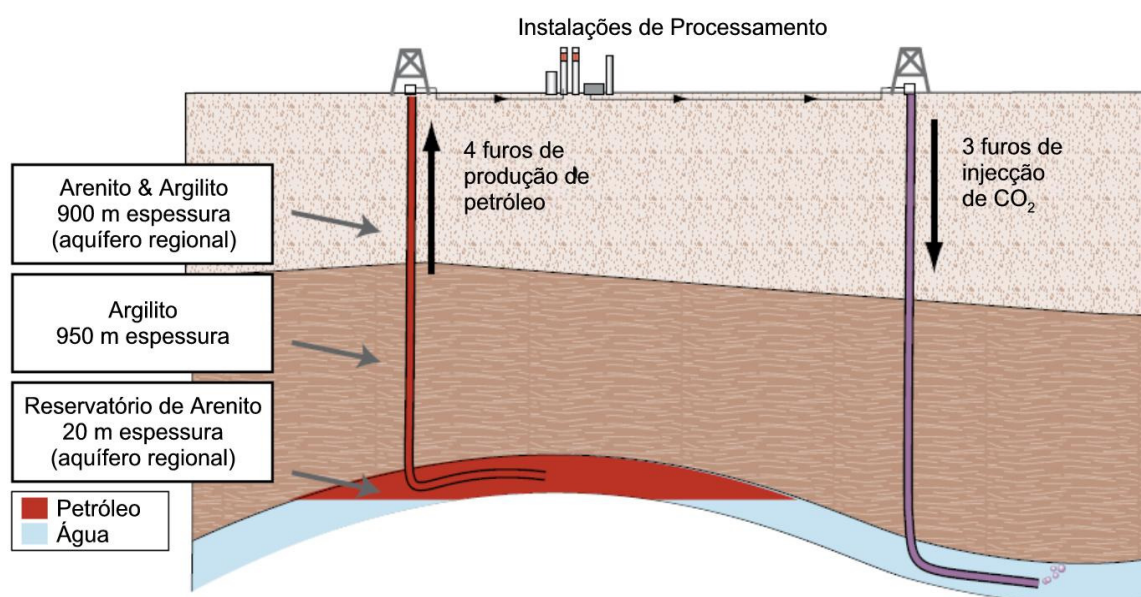


Figura 2.33 – Projecto In Salah (IPCC, 2005)

c) O Projecto Weyburn, no Canadá

O Projecto Weyburn (Figura 2.34) é um projecto de recuperação melhorada de petróleo (EOR) e está localizado na Bacia de Williston, uma estrutura geológica que se estende do centro-sul do Canadá até ao centro-norte dos Estados Unidos. O projecto visa armazenar permanentemente a quase totalidade do CO₂ injectado, eliminando o CO₂ que seria normalmente libertado durante o final da vida da jazida.

A fonte de CO₂ para este empreendimento é a instalação de gaseificação Dakota Company, localizada a aproximadamente 325 km ao sul de Weyburn, em North Dakota, USA. Na fábrica, o carvão é

gaseificado para fazer o gás de síntese (metano), com um fluxo relativamente puro de CO₂ como um subproduto. Este fluxo de CO₂ é desidratado, comprimido e canalizado para Weyburn.

O campo de Weyburn abrange uma área de 180 km², com um volume inicial de petróleo da ordem de 222 milhões de m³ (1.396 milhões de barris). Espera-se que ao longo da vida do empreendimento (20 a 25 anos) cerca de 20 MtCO₂ sejam armazenadas no campo, segundo as actuais condições económicas e tecnologias de recuperação do petróleo.

O *layout* do campo de petróleo é relativamente convencional. O campo foi projectado com uma combinação de poços horizontais e verticais para otimizar a eficiência de espalhamento do CO₂.

O reservatório de petróleo é um carbonato fracturado, com 20-27 m de espessura. Um espesso e plano leito acima do reservatório constitui uma boa barreira a fugas de CO₂.

Desde que a injecção de CO₂ começou no final de 2000, o projecto de EOR tem sido executado como previsto. Actualmente, cerca de 1.600 m³/dia (10.063 barris/dia) de petróleo está sendo produzido a partir do campo. Todo o CO₂ produzido é capturado e recomprimido para reinjecção na zona de produção. Cerca de 1.000 tCO₂/dia são hoje reinjectadas, o que vai aumentando à medida que o projecto amadurece. A monitorização é extensa, com alta resolução e levantamentos sísmicos de superfície de controlo para determinar potenciais fugas. A monitorização da superfície inclui a amostragem e análise de água subterrânea potável, bem como a recolha e análise de gases do solo (Moberg [et al.], 2003). Até à data, não houve indicação de vazamento de CO₂ para a superfície e ambiente perto da superfície (White, 2005; Strutt [et al.], 2003).

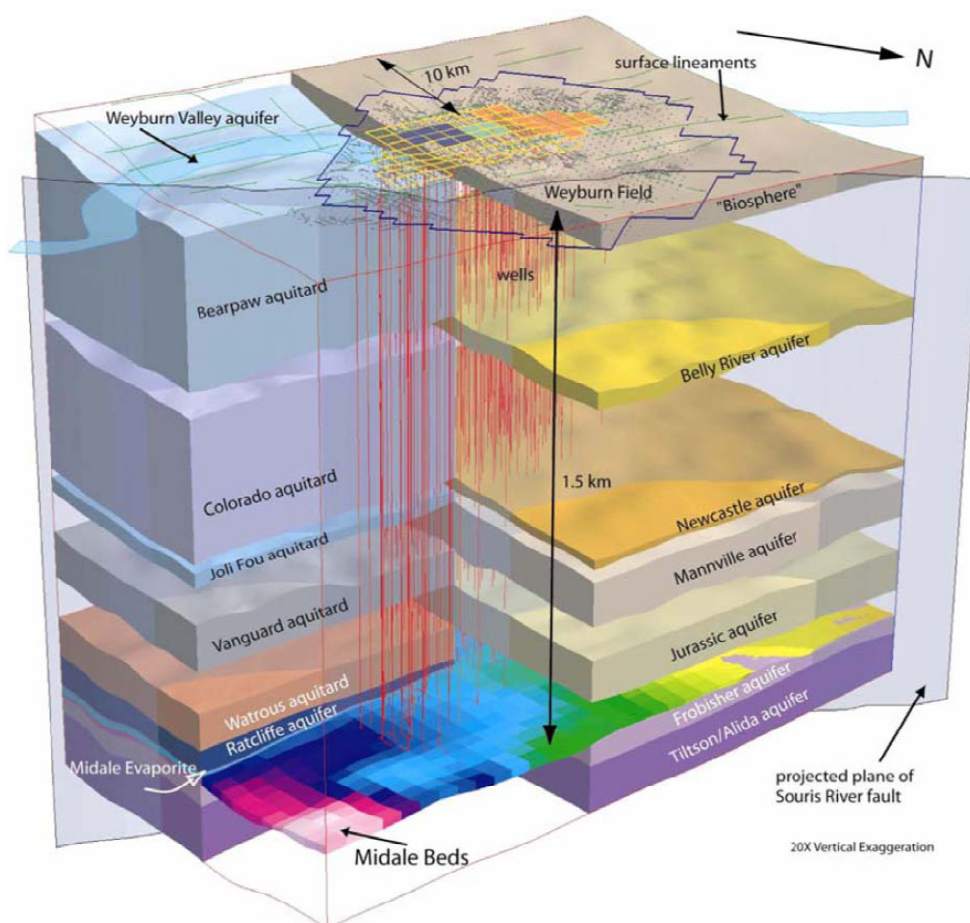


Figura 2.34 – Projecto Weyburn (Chalaturnyk e Whittaker, 2006)

3

**ARMAZENAMENTO DE CO₂ EM
FORMAÇÕES CARBONÍFERAS****3.1. GENERALIDADES**

Como já foi referido, em meados do século XVIII, Inglaterra encontrava-se em forte expansão. Inglaterra dispunha de grandes reservas de carvão, a mão-de-obra era barata e tinha-se iniciado a realização do desmonte de carvão com a utilização de explosivos. Estava a acontecer a Primeira Revolução Industrial. Como consequência das alterações trazidas pela revolução, houve melhorias ao nível da higiene e da alimentação. A taxa de mortalidade teve uma grande diminuição e a taxa de natalidade algum aumento, o que levou a um grande aumento da população. Este crescimento, associado a uma melhoria das condições de vida, determinou um aumento do consumo e, portanto, maior necessidade de produção de bens. Durante muito tempo, o carvão foi a base do desenvolvimento inglês.

Em meados do século XIX descobriu-se como capturar o petróleo e criaram-se processos de refinação. A Europa, apesar de bastante rica em carvão, possui as reservas mais pequenas de petróleo de todos os continentes. Iniciou-se a transacção, mais ou menos clara, desta matéria-prima com os países onde ela abundava. A violação dos princípios de formação dos preços acentuou-se quando os monopólios começaram a explorar de uma maneira intensa as jazidas de petróleo nos países coloniais e dependentes, principalmente Próximo e Médio Oriente e Norte de África. Os custos de extracção nestas regiões são inferiores em dezenas de vezes aos dos USA. Foram estes preços excepcionalmente baixos principalmente devidos ao baixíssimo custo da mão-de-obra local que determinaram a substituição parcial do carvão pelo petróleo, e seguidamente a suspensão da extracção do petróleo americano (Teixeira, 1976).

Como se mostrou no Subcapítulo 2.3, o carvão ainda hoje tem um peso de 25 % nos consumos de energia primária mundiais e cerca de 40 % na produção de electricidade em todo o Mundo (IEA, 2006). Ainda assim, com a mudança do paradigma energético que o petróleo e mais tarde outras fontes de energia introduziram, muitas minas de carvão, um pouco por todo o mundo, foram abandonadas.

Havendo uma grande afinidade entre o carvão e o CO₂, pensou-se então que esses volumes minados onde já não se pratica a exploração, bem como jazidas nunca antes exploradas, poderiam servir de reservatórios de CO₂.

Ao longo deste capítulo tratar-se-á do carvão e das formações carboníferas. Em primeiro lugar faz-se uma pequena descrição da génese do carvão e dos vários tipos de carvão existentes, resultado de histórias geológicas diferentes. Referem-se, também, quais os factores geológicos que caracterizam as formações carboníferas. De seguida, é feita uma revisão de algumas propriedades de identificação

geológica, e enumeram-se alguns processos que acontecem na consequência da injeção de CO₂ em estruturas geológicas. Por fim, apresenta-se uma base de dados construída com as propriedades de identificação estudadas, bem como com características de resistência e deformabilidade bem conhecidas (Módulo de Deformabilidade, Coeficiente de Poisson, Compressão Uniaxial, entre outras). Todos os valores apresentados são resultado de uma pesquisa bibliográfica feita sob o tema “Carvão”. Procurou-se que os ensaios em causa tivessem sido realizados com o propósito do estudo da adequabilidade do carvão a reservatório de CO₂, no entanto, a maior parte da informação encontrada é relativa a investigações ligadas à exploração do carvão como minério. A informação recolhida é tratada estatisticamente.

3.2. O CARVÃO E AS FORMAÇÕES CARBONÍFERAS

3.2.1. GÊNESE DO CARVÃO

O carvão é uma rocha sedimentar biogénica, facilmente combustível e de cor castanha a preta. Resulta da decomposição ao abrigo do ar de detritos vegetais acumulados numa bacia, sobre os quais se depositaram sedimentos. Geralmente, é possível verificar uma alternância entre camadas carboníferas e não carboníferas.

A formação do carvão passa por uma fase inicial em que há a biodegradação lenta do material acumulado, por parte de microrganismos anaeróbios. Com a sucessiva deposição de inertes sobre esta lama orgânica, acontecem processos tanto bioquímicos como termodinâmicos (incarbonização). A desidratação é acompanhada do empobrecimento em matérias voláteis, com perda de oxigénio e hidrogénio. A massa resultante, enriquecida em carbono, diminui de volume e aumenta de densidade graças à acção conjunta da pressão e da temperatura (R.M., 2003).

Os constituintes do carvão que são possíveis distinguir microscopicamente são chamados de macerais, segundo um conceito introduzido por Stopes (1935). O termo maceral é análogo ao uso do termo mineral quando se fala de rochas ígneas ou metamórficas. No entanto, contrariamente aos minerais, os macerais não têm forma cristalina característica e não são constantes na sua composição química e nas suas propriedades físicas. Um dos macerais mais comuns é a vitrinite, e esta derivou de materiais lenhosos. A vitrinite é considerada o maceral mais importante por ter maior poder de adsorção do CO₂, causando um maior aumento de volume do mesmo e, consequentemente, reduzindo a permeabilidade do carvão por diminuição da espessura das fissuras. Outros exemplos de macerais são as liptinites e as inertinites. Os vários tipos de macerais evoluem de diferentes órgãos ou tecidos das plantas e organismos que lhes deram origem, e da forma como ocorreu o processo de incarbonização. Devido à variável mas severa alteração, nem sempre é possível reconhecer os materiais originais (Fernandes, 2004).

A proporção em que os diferentes macerais se apresentam, e o nível de maturação dos mesmos, tem consequências nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do carvão. Houve, assim, uma necessidade de classificar os vários tipos de carvão existentes. Um dos conceitos mais amplamente utilizados é o de *rank* ou grau do carvão. Esta é uma característica importante, dado que é utilizada, por exemplo, pelas indústrias que consomem carvão para inferir qual o poder calorífico do combustível.

O grau do carvão é estimado pela avaliação do teor em água, da energia específica, da reflectância da vitrinite, ou da percentagem de matéria volátil. Um só parâmetro não é suficiente para classificar os diferentes graus de carvão, no entanto, há uns mais utilizados nuns *ranks* do que outros. Os carvões *low-rank* são geralmente caracterizados pelo valor da energia calorífica e pelo teor em água, sendo que

os *high-rank* são distinguidos com recurso aos valores de reflectância da vitrinite, à presença de carbono fixo e às percentagens de matéria volátil. Na Figura 3.1 encontra-se um diagrama da variação de alguns dos parâmetros referidos, com o grau do carvão (Siemons, 2007).

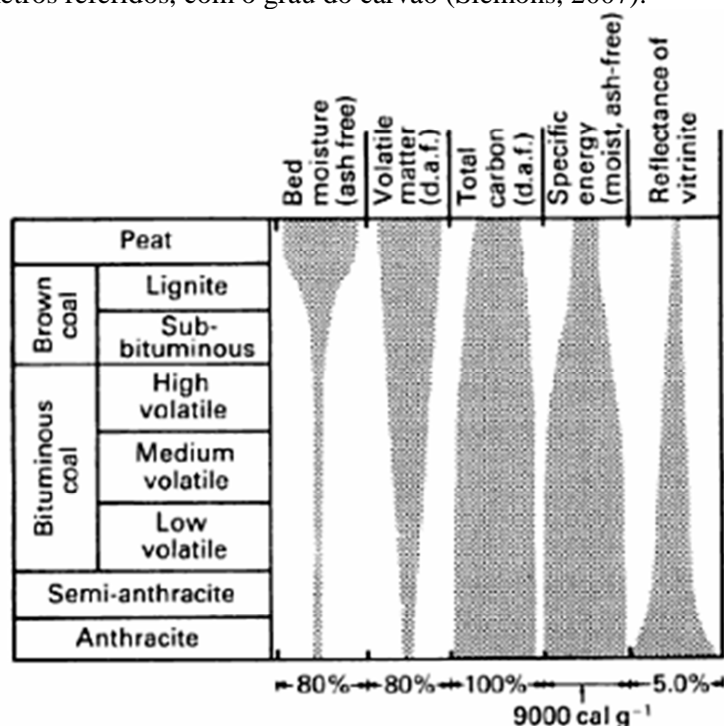


Figura 3.1 – Variação em algumas propriedades do carvão com o *rank* (Suárez-Ruiz [et al.], 2008)

A génese dos carvões deverá ter ocorrido na Era Paleozóica (Primária), nos Períodos Carbónico e Pérmico, há 370 a 280 milhões de anos. Uma vez que o processo geológico gerador do carvão é muito mais lento que o ritmo de extracção e consumo, este recurso é considerado uma fonte de energia não-renovável (Wikipédia, 2010c).

3.2.2. OS VÁRIOS TIPOS DE CARVÃO

Os carvões podem ser classificados ou ordenados de acordo com o seu conteúdo de carbono fixo, cuja proporção aumenta à medida que o minério se forma. Em ordem crescente de carbono, os principais tipos são turfa, linhite ou lignito, hulha ou carvão betuminoso, e antracite. Na Figura 3.2 encontram-se percentagens típicas dos constituintes mais importantes dos carvões.

A turfa é um combustível pobre, liberta pouca energia calorífica, e é fruto de incarbonização incompleta; forma-se nas turfeiras, isto é, numa sucessão de camadas de musgo e gramíneas, as mais superficiais ainda vivas, as mais profundas em decomposição anaeróbia; tem percentagens de carbono inferiores a 60 %. A linhite tem aspecto de madeira, alto teor em água, chama fuliginosa e arde facilmente; tem pouco interesse económico, e a percentagem de carbono ronda os 70 %. A hulha, ou carvão betuminoso, encontra-se em terrenos hulhíferos e advém de um intenso processo de incarbonização; a hulha gorda ainda é um pouco rica em voláteis, mas a hulha magra apresenta um teor de voláteis mais baixo e a sua percentagem em carbono varia, geralmente, entre os 80 e os 90 %; é um óptimo combustível, sendo por isso muito empregue na indústria. Por fim, a antracite é um carvão de brilho metálico, lustroso, de combustão lenta, e excelente para uso doméstico; o processo de incarbonização foi completo ou quase completo, tendo, assim, uma percentagem de carbono que pode

ir até aos 95 % (Oliveira, 1997; Wikipédia, 2010c). Na Figura 3.3 encontram-se um conjunto de fotografias dos vários tipos de carvão, acompanhadas de um esquema da sua posição estratigráfica. As imagens estão organizadas, da esquerda para a direita, segundo um maior período de tempo sob a acção da temperatura e pressão exercida pelos estratos que se foram depositando.

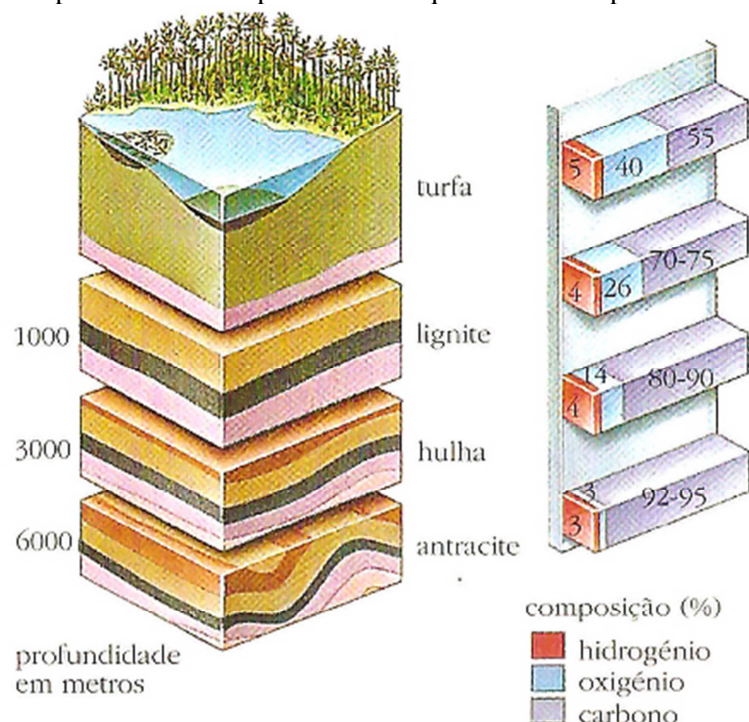


Figura 3.2 – Os vários tipos de carvão: localização em profundidade e composição (Oliveira, 1997)

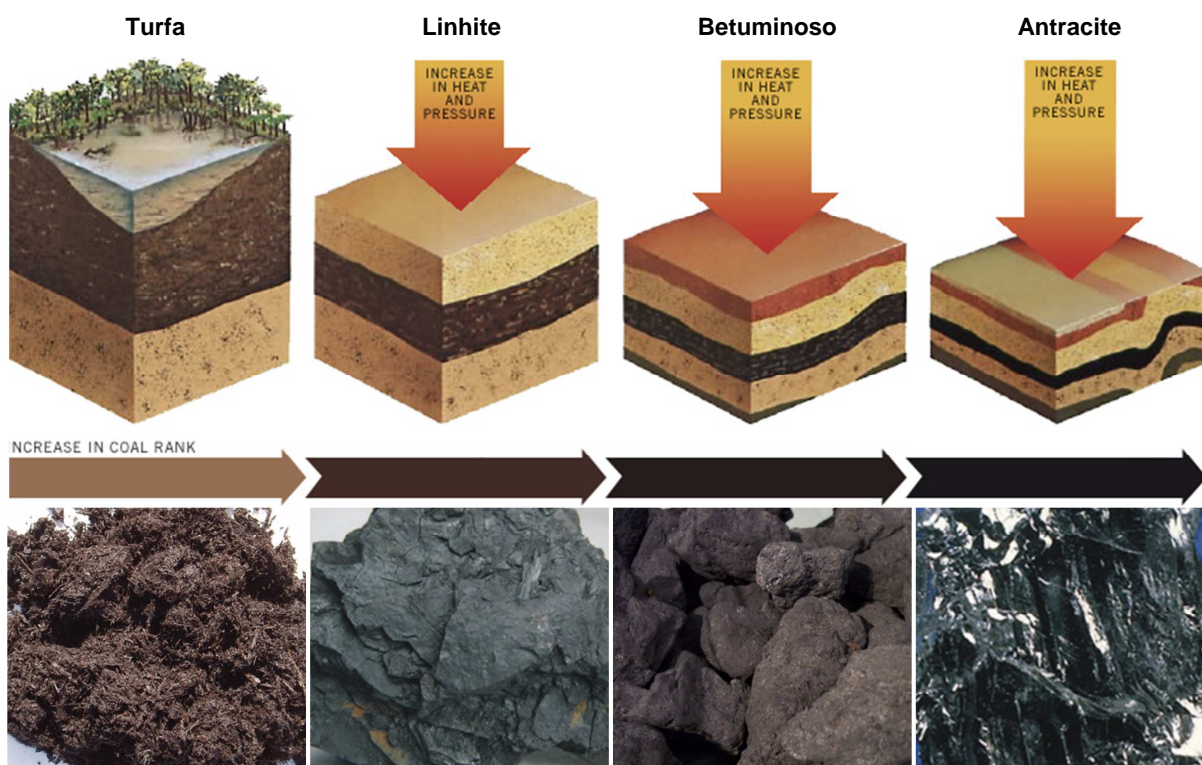


Figura 3.3 – Os vários tipos de carvão: fotografias (Adaptado de Coal, 2010)

3.2.3. FACTORES GEOLÓGICOS QUE CARACTERIZAM AS FORMAÇÕES CARBONÍFERAS

O conhecimento das feições geológicas associadas às jazidas carboníferas é de fundamental importância para avaliar a adequabilidade de uma dada formação para ser utilizada como reservatório de CO₂. Essas feições podem ter sido geradas antes, durante ou após a deposição dos sedimentos que deram origem à formação das camadas de carvão. A natureza de cada uma delas vai depender da evolução da bacia carbonífera ao longo da sua história. Os principais factores geológicos que interferem nas condições mecânicas da camada de carvão podem ser sintetizados da seguinte forma (Gonzatti, 2007):

- **litológicos:** é importante o conhecimento sobre a existência de intercalações de materiais inorgânicos, a sua posição na camada, a espessura, além da composição da matéria orgânica que compõe o carvão e o seu grau de carbonização (Figura 3.4). Conhecimento sobre os sedimentos que compõem os estratos acima e abaixo da camada são desejáveis, especificamente os tipos de sedimentos, número de estratos, suas espessuras e variações de composição, tanto lateral como verticalmente;

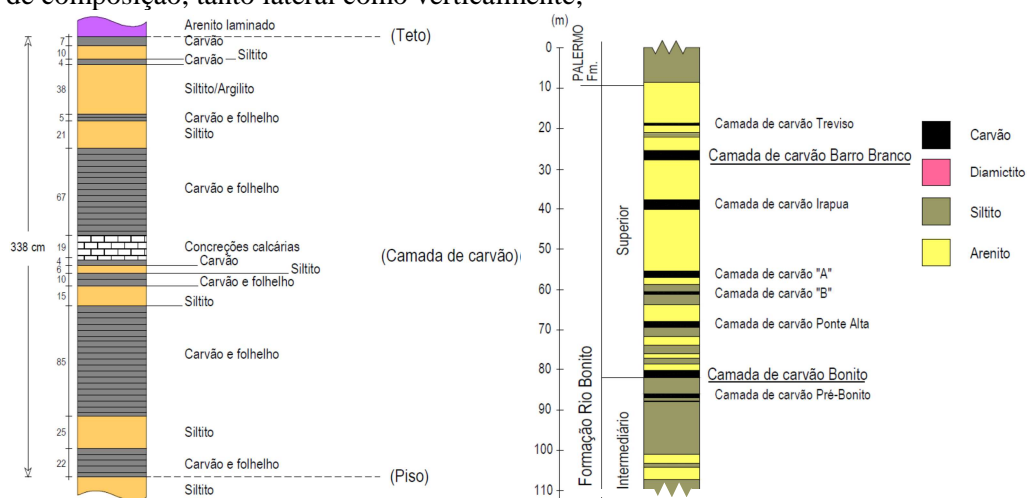


Figura 3.4 – Perfis estratigráficos típicos de formações carboníferas (Gonzatti, 2007)

- **estruturais e geométricos:** os factores estruturais relacionam-se com o arranjo e distribuição das camadas de carvão e das encaixantes, além dos efeitos dos processos da diagénese da rocha e dos processos tectónicos que actuaram sobre o pacote sedimentar, como falhas, fracturas, fissuras, dobras. É importante que esses factores sejam definidos local e regionalmente. Especificamente sobre a camada de carvão, é necessária a determinação da espessura média da camada, da variação desta dentro da jazida, da profundidade e do mergulho. Para o caso das discontinuidades, é importante a determinação dos tipos de falhas presentes, dos preenchimentos nos planos de falha e das condições de fracturação nas proximidades das falhas. Sobre as famílias de fracturas devem-se conhecer os seus espaçamentos, a sua persistência e as suas orientações. A presença dessas superfícies de fraqueza na camada de carvão representa um papel importante na resistência e estabilidade das estruturas de sustentação das escavações em subsolo. Outras discontinuidades ligadas à tectónica rígida são os *slikensides* (Figura 3.5), superfícies polidas pelo deslizamento das duas partes do maciço que nesse plano formam uma falha. Este tipo de discontinuidade possui baixíssima resistência ao corte e constitui uma das discontinuidades mais perigosas quando se trata da segurança dos trabalhadores em subsolo e da estabilidade de pilares ou do tecto nas minas de carvão;

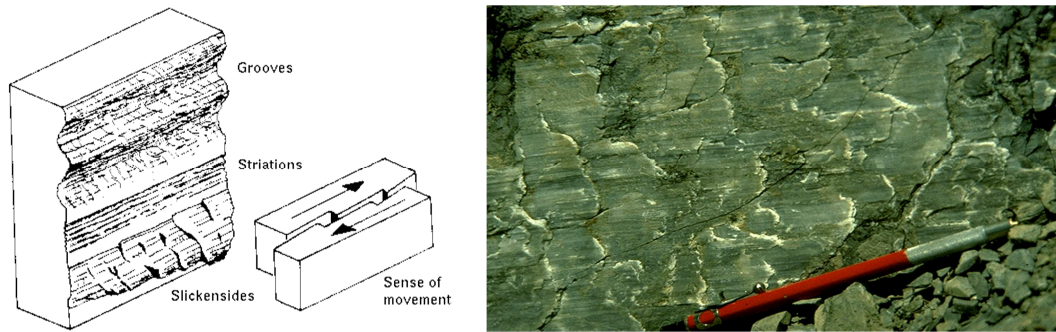


Figura 3.5 – *Slickensides* (Engineers, 2010; Classes, 2010)

- **magmáticos:** frequentemente, em jazidas carboníferas, as rochas sedimentares e as camadas de carvão são atravessadas por formações ígneas intrusivas, formando diques e soleiras, em inglês *dikes* e *sills* (Figura 3.6). É importante definir a posição espacial destes dentro da jazida, a sua extensão, espessura, orientação e a zona da camada de carvão passível de ser afectada termicamente. No caso dos *sills*, a formação de placas de grande extensão lateral tende a criar condições muito especiais em termos de distribuição das tensões durante e após a lavra ou a injecção de CO₂;

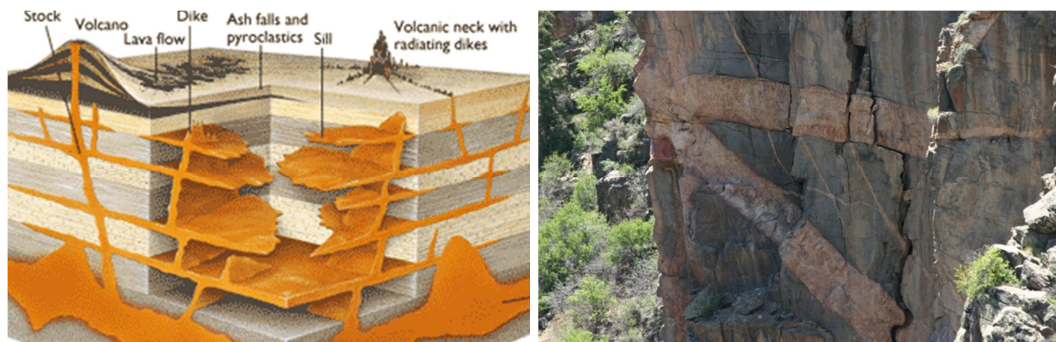


Figura 3.6 – Diques e soleiras (Creation, 2010; Wikipédia, 2010d)

- **hidrogeológicos:** do ponto de vista hidrogeológico é importante o conhecimento e a localização dos aquíferos (Figura 3.7) que porventura possam existir na coluna de rochas sedimentares, tanto acima como abaixo da camada de carvão a ser utilizada. Deve-se determinar a espessura e as características das rochas portadoras da água, bem como a posição do nível freático em relação à camada de carvão.



Figura 3.7 – Aquíferos (Creation, 2010; Wikipédia, 2010d)

3.3. PROPRIEDADES E PROCESSOS RELEVANTES PARA O ARMAZENAMENTO DE CO₂

Um maciço rochoso, do ponto de vista do seu aproveitamento em engenharia, é um conjunto de blocos de rocha, justapostos e articulados. O material que forma os blocos constitui a matriz do maciço rochoso, também denominada rocha intacta, e as superfícies que os limitam, as discontinuidades. Os maciços rochosos são maioritariamente heterogêneos, anisotrópicos e descontínuos, e a sua complexidade resulta da evolução geológica a que foram submetidos. É a escala da porção do maciço analisado, em relação à obra considerada, que define a validade de se admitir o meio homogêneo ou heterogêneo, isotrópico ou anisotrópico, contínuo ou descontínuo, no âmbito de um qualquer estudo.

Como a natureza das características do maciço difere de local para local, função da história geológica da região considerada, é necessário evidenciar os atributos do meio rochoso que, isolados ou conjuntamente, condicionam o seu comportamento face às acções impostas. Tal procedimento denomina-se caracterização geológico-geotécnica ou geológico-geomecânica do maciço rochoso.

Um mesmo maciço rochoso pode reagir de maneira diferenciada, conforme as solicitações que lhe são impostas. Estas, por sua vez, dependem do tipo, das dimensões e particularidades da obra. Assim, para a previsão do comportamento do maciço, deve-se avaliar as suas características em função da obra a ser implantada.

De um modo geral, as características mais visadas no estudo do comportamento dos meios rochosos dizem respeito à deformabilidade, à resistência, à permeabilidade (em especial, no caso de, obras hidráulicas e certas obras de escavação), e ao estado de tensões naturais (sobretudo, no caso de obras subterrâneas profundas). Tais características compreendem as feições geológicas, os parâmetros geotécnicos, determinados por meio de ensaios *in situ* e laboratoriais.

Para o presente caso de estudo, considera-se que é importante, para além da noção da resistência e deformabilidade do maciço, o conhecimento de propriedades como a porosidade e permeabilidade. Todas estas grandezas são bem conhecidas e de uso comum, dispensando assim descrições. Faz-se, porém, de seguida umas breves referências sobre porosidade, permeabilidade e peso volúmico, devido a algumas particularidades existentes no caso do carvão.

3.3.1. PROPRIEDADES DE IDENTIFICAÇÃO GEOLÓGICA

a) Porosidade

Uma dada matriz rochosa é composta pelo meio contínuo formado pelos minerais, ou macerais no caso do carvão, e por espaços vazios. Estes podem ser poros, fissuras, discontinuidades, ou cavidades. A presença e o desenvolvimento destes vazios estão estreitamente relacionados com a deformação e a rotura sofridas pelas rochas. A quantidade de vazios é avaliada pela porosidade (n), e corresponde ao quociente entre o volume de vazios de uma amostra de rocha (V_v) e o seu volume total (V_t); geralmente ela é expressa em percentagem, como mostra a Equação 3.1 (Engenharia, [s.d.]).

$$n = \frac{V_v}{V_t} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Tem-se como valor médio desta grandeza os 10 %, sendo considerado que 5 % é um valor baixo e 15 % um valor alto. Nos solos a porosidade assume valores substancialmente maiores.

Os vazios de uma rocha não estão necessariamente todos interligados. Por esta razão, são por vezes definidos dois tipos de porosidade para as rochas: a total e a efectiva, correspondendo esta última ao volume de vazios acessível à passagem de fluidos. A porosidade efectiva depende, portanto, do fluído em causa (Engenharia, [s.d.]; Levine, 1993).

Para os maciços rochosos, podemos ainda distinguir a porosidade primária (microporosidade) correspondente ao volume dos poros entre os vários minerais, e, a uma escala maior, a porosidade secundária (macroporosidade) produzida pela fracturação e alteração posteriores da rocha, que não pode ser considerada parte da estrutura molecular. A primeira é característica de toda a massa rochosa com a mesma génese e a segunda depende da história de alteração da rocha, podendo variar muito no mesmo maciço rochoso. No carvão, a microporosidade geralmente representa valores até 85 % da porosidade total (Engenharia, [s.d.]; Rojey [et al.], 1997). Veja-se na Figura 3.8 duas fotografias em que é visível a micro e a macroporosidade do carvão, respectivamente, (a) e (b).

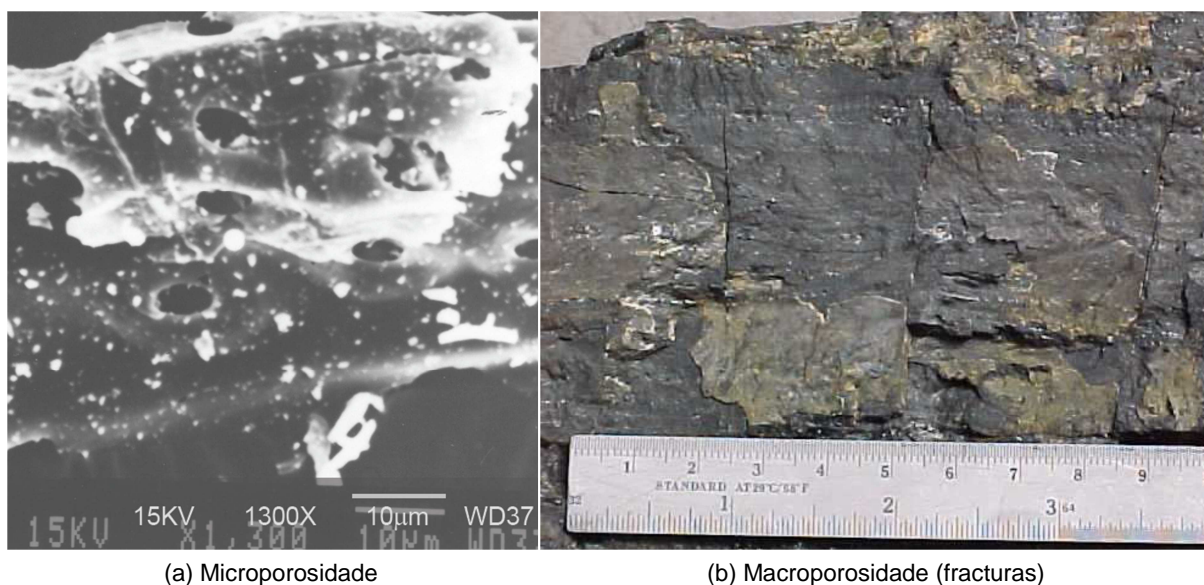


Figura 3.8 – Detalhes da porosidade do carvão (Silva, 2005; Gonzatti, 2007)

A Figura 3.9 é uma representação esquemática das fissuras do carvão; do lado esquerdo tem-se uma vista em planta, e do direito um corte vertical. Algumas das características mais importantes das fissuras são:

- Direcção em relação a uma referência
- Frequência
- Altura
- Comprimento
- Espaçamento
- Conectividades/intersecções
- Abertura
- Preenchimento

Quando se estuda o armazenamento de CO₂ em carvão, se por um lado interessa ter uma porosidade tal que conduza a uma boa penetração do CO₂ na matriz rochosa, por outro, é imprescindível que a formação em causa tenha boa capacidade de retenção do gás. A microporosidade é um dos principais factores que controla a capacidade de armazenamento de gás no carvão.

Radinsky [et al.] (2004) descobriram que a dimensão dos poros do carvão é dependente do seu *rank*. Os macro poros são mais abundantes em carvões *low-rank*, enquanto que os micro poros são dominantes em carvões *high-rank*.

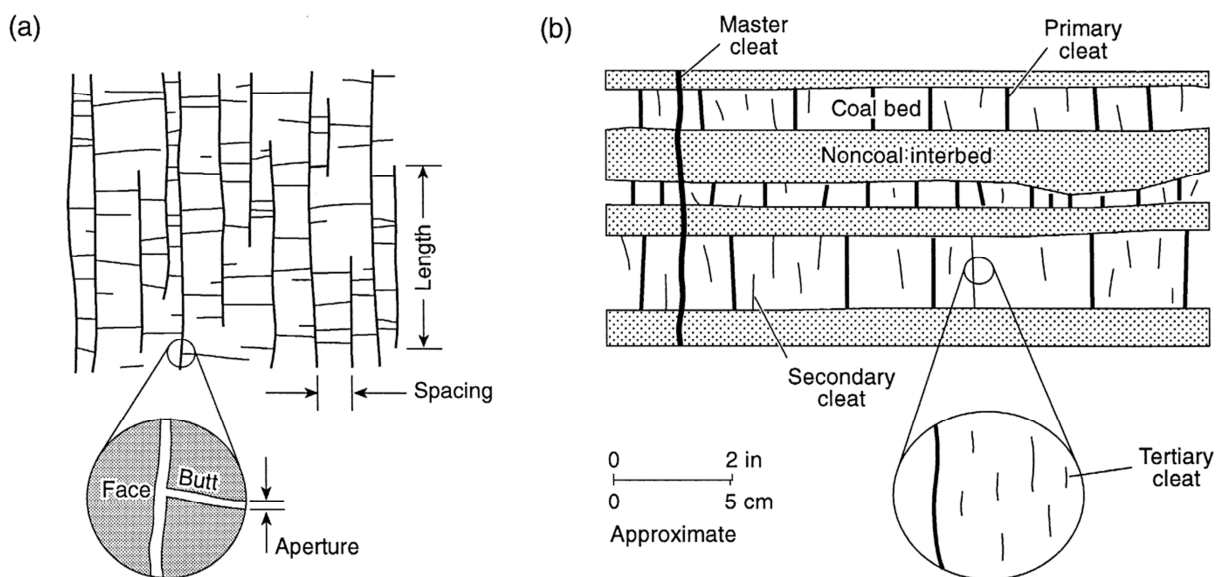


Figura 3.9 – Ilustração esquemática das fissuras do carvão: (a) vista em planta; (b) corte vertical (Laubach [et al.], 1998)

b) Permeabilidade a Diferentes Fluidos

A permeabilidade consiste na facilidade de escoamento de um dado fluido através de um meio contínuo mas poroso, quando sujeito a um gradiente hidráulico. Ela é avaliada através do coeficiente de permeabilidade (k), e o seu valor cresce sensivelmente com a fissuração e o grau de alteração da rocha, e com a redução da viscosidade do fluido em causa. O nível de anisotropia da permeabilidade depende da orientação preferencial das fissuras, e de outras características das mesmas, já citadas no âmbito da macroporosidade. A permeabilidade das rochas, em comparação com a dos solos, é, ainda assim, normalmente mais baixa (Engenharia, [s.d.]).

O estado de tensão a que a rocha se encontra influencia consideravelmente a sua permeabilidade. O aumento das tensões de compressão provoca o fecho das fissuras e a diminuição da permeabilidade. Porém, a partir de um certo limite, o aumento das tensões pode iniciar o aparecimento de novos caminhos de escoamento provocando o aumento da permeabilidade. Se a tensão continuar a aumentar, há outra vez diminuição da permeabilidade devido ao fecho dessas novas fissuras. Podem, por vezes, dar-se pequenos picos de permeabilidade devido a movimentos de deslizamento ao longo das discontinuidades existentes (Viète, 2005).

A variação da permeabilidade da rocha pode também variar com a pressão dos fluidos que circulam nos seus vazios e discontinuidades, na medida em que o aumento da pressão do líquido ou gás, difundido na matriz, aumenta de velocidade. Por outro lado, o aumento da pressão do fluido tende a abrir as fissuras, aumentando também a permeabilidade. Caso se trate da água, este fenómeno tem o nome de hidrofracturação (Engenharia, [s.d.]).

O fluxo de gases e líquidos através de macroporosidades obedece à Lei de Darcy. A permeabilidade pode ser expressa em m² ou em darcy (1 darcy = 1×10^{-12} m²), e o coeficiente de permeabilidade em m/s.

A permeabilidade é importante na determinação das características de fluxo dos hidrocarbonetos e do CO₂ em reservatórios de petróleo e gás, ou em formações carboníferas (Siemons, 2007). Geralmente, quando não existem minas, as formações carboníferas apresentam baixa permeabilidade, podendo ser consideradas como não aquíferas. O movimento das águas subterrâneas é largamente restrito aos fluxos preferenciais em fracturas e fissuras (Gomes dos Santos, 2008).

No carvão, o conceito de permeabilidade cobre dois mecanismos de transporte. Em primeiro lugar, o transporte de gases e líquidos, segundo Darcy, devido a diferenças de pressão, via uma rede de fracturas naturais. Em segundo lugar, a permeabilidade descreve o fluxo por difusão, através da rede macromolecular e microporosa da matriz dos blocos de carvão, devido a diferenças de concentração dos gases e/ou líquidos presentes na matriz (Siemons, 2007).

Num estudo sobre difusão de moléculas no carvão, Larsen (2004) descobriu que o coeficiente de difusão diminui com o aumento da dimensão das moléculas, e que moléculas lineares (como o CO₂) se difundem mais rapidamente que moléculas angulares do mesmo tamanho.

Meaney e Patterson (1996), reuniram um conjunto de curvas de permeabilidade da água e gases em fissuras no carvão, obtidas por vários investigadores. Nesse artigo, eles chegam à conclusão que a permeabilidade relativa de um gás depende da saturação da água. Uma pequena redução na saturação, resulta num grande aumento da permeabilidade do gás.

Como regra geral, no que diz respeito à produção de metano da camada de carvão, Levine (1996) considera os valores no intervalo de algumas dezenas de milidarcy de “excelente” e os valores abaixo de um milidarcy de “mediocre”. O mesmo autor afirma, ainda, que não existe um limite inferior absoluto para a permeabilidade em jazidas de carvão.

Clarkson e Bustin (1997) constataram que a permeabilidade varia com a composição litológica, sendo que os carvões brilhantes dispõem de percursos mais permeáveis ao transporte de gás do que os carvões baços. A dependência da permeabilidade a gases com o *rank* dos carvões não foi demonstrada. No entanto, como já foi referido, a permeabilidade de determinado bloco da matriz depende da distribuição do tamanho dos poros, das moléculas que ocupam o espaço poroso, e da própria dimensão dos poros, as quais são características dependentes do grau do carvão.

c) Peso Volúmico

O peso volúmico, ou específico, (γ) é definido como o peso de uma unidade de volume. Devido à variabilidade da quantidade de água ou outros fluidos presente na rocha, considera-se o peso volúmico seco (γ_d) da rocha como um parâmetro mais representativo. Seja,

$$\gamma = \frac{W}{V} \cdot 100 \quad \text{e} \quad \gamma_d = \frac{W_s}{V} \cdot 100 \quad (3.2)$$

em que W representa o peso total da amostra de rocha, W_s o peso total da amostra de rocha seca em estufa (isto é, peso apenas da fracção sólida), e V o volume total da amostra de rocha (Engenharia, [s.d.]).

Quando dividido pelo peso volúmico de uma substância de referência (geralmente a água), o peso volúmico toma a designação de densidade. As rochas sedimentares têm, por norma, densidades inferiores aos outros tipos de rochas.

3.3.2. PROCESSOS ASSOCIADOS AO ARMAZENAMENTO DE CO₂

A injeção de grandes volumes de uma substância fluida a altas pressões, nas formações geológicas, desencadeia vários processos que não ocorrem de forma espontânea. Outros, mais comuns, acontecem com uma intensidade maior do que é normal. Os processos mencionados estão relacionados com fluxo, transporte, transferência de calor, biogeoquímica e com geomecânica.

Este tipo de processos, como tantos outros que ocorrem na natureza, não acontecem isoladamente. Para se proceder ao seu estudo é necessário considerar acoplamentos de dois ou mais processos. Estas junções variam com as fases do empreendimento e com a intensidade a que cada uma delas acontece. De seguida são enumerados alguns processos que devem ser estudados no âmbito do armazenamento de CO₂ no subsolo (Vargas, 2008):

- **acoplamento fluido-transporte:** os processos de fluxo influenciam os processos de transporte através da dependência das concentrações em relação às velocidades de percolação. Os processos de transporte influenciam os processos de fluxo através das variações da densidade dos fluidos;
- **acoplamento fluido-térmico:** os processos de fluxo influenciam os processos térmicos devido à dependência dos processos de transferência de calor com a velocidade. Os processos térmicos influenciam os processos de fluxo através da geração das correntes de convecção;
- **acoplamento fluido-biogeoquímico:** os processos de fluxo provocam alterações em alguns processos biogeoquímicos através da dependência destes nas velocidades;
- **acoplamento fluido-geomecânico:** processos de fluxo influenciam os processos geomecânicos através da dependência destes em relação a variações de pressão/saturação dos fluidos. Processos geomecânicos influenciam os processos de fluxo através da dependência destes em relação a variações na porosidade e, consequentemente, na permeabilidade também;
- **acoplamento transporte-térmico:** processos de transporte influenciam os processos térmicos através da possibilidade de volatilização/dissolução. Os processos térmicos influenciam os processos de transporte através da dependência térmica da densidade;
- **acoplamento transporte-biogeoquímico:** os processos de transporte influenciam processos biogeoquímicos pela dependência destes da variação das concentrações. Processos biogeoquímicos influenciam os processos de transporte através de mecanismos de degradação, por exemplo;
- **acoplamento termo-biogeoquímico:** processos térmicos influenciam processos biogeoquímicos através da dependência térmica da velocidade das reacções (a temperatura é um agente catalisador). Processos biogeoquímicos influenciam processos térmicos pela dependência destes nos tipos de reacções químicas, nomeadamente, reacções exotérmicas e endotérmicas;
- **acoplamento termo-geomecânico:** processos térmicos influenciam processos geomecânicos devido à variação da expansão/contracção do meio através de gradientes térmicos. Processos geomecânicos influenciam processos térmicos pela dependência destes nas variações da porosidade/condutividade;
- **acoplamento biogeoquímico-geomecânico:** processos geomecânicos influenciam processos biogeoquímicos, através de variações da porosidade.

Listaram-se acoplamentos de processos dois a dois. Deve, porém, ressaltar-se que podem estar acoplados mais de dois processos. No caso mais geral da injeção de CO₂ em meios geológicos, os acoplamentos podem ser tão gerais, como TFMBQ (termo, fluído, (geo) mecânico, biogeoquímico).

Na Figura 3.10 encontra-se um diagrama em que é possível ler todas as combinações de pares de processos, as quais podem ainda formar conjuntos de mais processos.

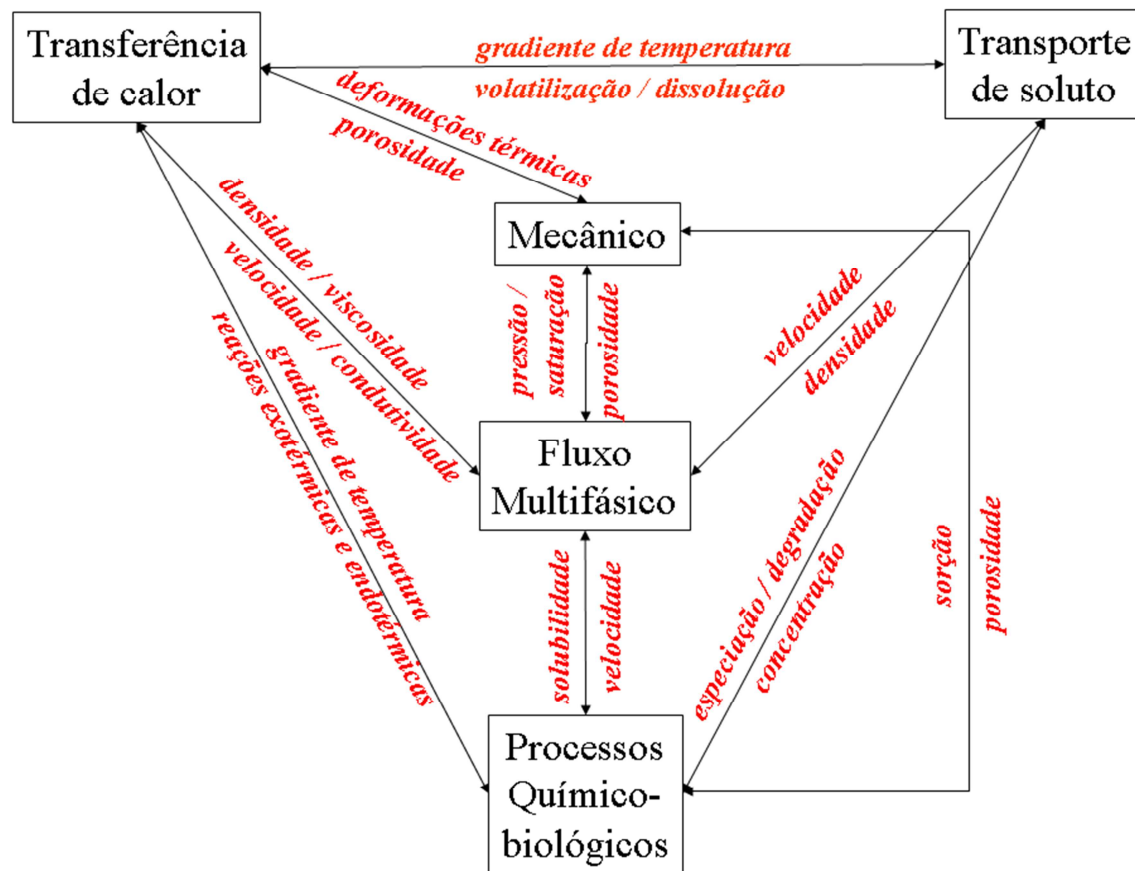


Figura 3.10 – Diagrama de acoplamentos (Vargas, 2008)

Quando se der início a estudos prévios para um determinado empreendimento, será importante determinar quais os processos mais relevantes na localização em causa, para que estes sejam introduzidos e combinados em *software* específico de simulação numérica.

Para a análise numérica dos processos e cenários descritos será necessário o conhecimento adequado de propriedades e parâmetros pertinentes. Estes são geralmente obtidos por um conjunto de ensaios de campo e de laboratório. No ponto seguinte desenvolve-se uma base de dados que, depois de mais alguns dados inseridos relativos a casos reais, permitirá facilitar a construção de um modelo adequado às primeiras análises. Assim, com a ajuda de correlações das quase vinte variáveis, será possível reduzir o número de ensaios prévios.

3.4. BASE DE DADOS SE SOBRE FORMAÇÕES CARBONÍFERAS

3.4.1. ESTRUTURA E METODOLOGIA SEGUIDA NA BASE DE DADOS

Fez-se uma pesquisa de resultados de ensaios laboratoriais obtidos por investigadores na área do carvão. As grandezas que se verificou serem mais correntemente ensaiadas e que, em princípio, terão mais interesse no âmbito do armazenamento do CO₂, foram escolhidas como campos a preencher na

base de dados, estando algumas brevemente descritas na secção 3.2.1. As variáveis encontram-se todas listadas na Quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Lista das variáveis utilizadas na Base de Dados

Variáveis	
Porosidade	Coeficiente de Poisson
Permeabilidade	Coesão de Pico (MC)
Peso volúmico	Ângulo de Atrito de Pico (MC)
Velocidade Ultra-Sons	Coesão Residual (MC)
Velocidade Ondas V _P	Ângulo de Atrito Residual (MC)
Velocidade Ondas V _S	GSI
Compressão Uniaxial	Parâmetro m (HB)
Índice de Carga Pontual	Parâmetro m _b (HB)
Módulo de Deformabilidade	Parâmetro s (HB)

Nota: MC refere-se ao critério de Mohr-Coulomb, e HB ao critério de Hoek-Brown.

A base de dados, criada em *Microsoft Access*, reúne a informação obtida em várias publicações de que se salientam as seguintes: Dinis da Gama [et al.] (1992), Viete (2005), Gentzis (2007), Gonzati (2007), Wong (2007), Karacan (2008), Gentzis (2009) e Martins (2009).

De cada fonte utilizada, procurou-se obter o local de proveniência das amostras de carvão (país e empreendimento), profundidade de recolha das mesmas, bem como o tipo de carvão.

Uma vez que foram muitas as grandezas escolhidas, para abranger o maior tipo de abordagens possíveis por parte de quem realizou os ensaios, não houve nenhum caso em que se dispusesse de informação para preencher todos os campos. Assim, como forma de distinguir os valores omissos dos nulos ou próximos de zero, adoptou-se para esses casos a atribuição do valor -1 (menos um).

Numa fase seguinte, para se tentar perceber as gamas de variação de cada grandeza com o tipo de carvão, fez-se um gráfico para cada uma delas. O tipo de gráfico adoptado foi semelhante à *Caixa de Bigodes* (*Box Plot*), mas em vez do conceito de primeiro e terceiro quantis para limites da caixa considerou-se a média com a subtracção do desvio padrão e a média com a adição do desvio padrão, respectivamente, para os limites inferior e superior. Nos extremos dos bigodes estão os valores mínimo e máximo (Pestana e Veloso, 2008).

Para se perceber a representatividade de cada tipo de carvão e dos países de origem das amostras, na população reunida na base de dados, mostram-se os gráficos correspondentes às Figuras 3.11 e 3.12. Infelizmente, verificou-se que não foi possível obter resultados de ensaios associados à turfa, tendo-se por isso retirado este tipo de carvão dos gráficos. Para além disso, como é possível constatar através do grande peso da classe “Não Definido”, uma grande parte das amostras não se encontram referenciadas a nenhum tipo de carvão. Tal facto deverá estar relacionado com a não relevância dessa informação para o estudo que deu origem a tais ensaios. É interessante perceber-se a que tipo de carvão se referem os resultados, bem como qual a origem das amostras, no entanto, deve ficar aqui referido que o número de fontes utilizadas foi pequeno e que cada uma delas apresenta um diferente número de repetições dos ensaios.

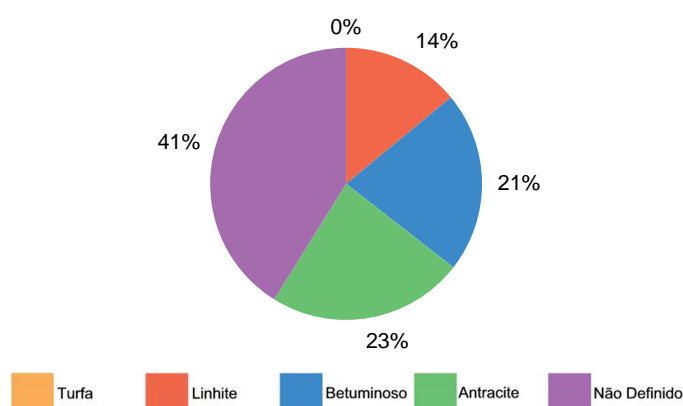


Figura 3.11 – Distribuição da população por tipo de carvão

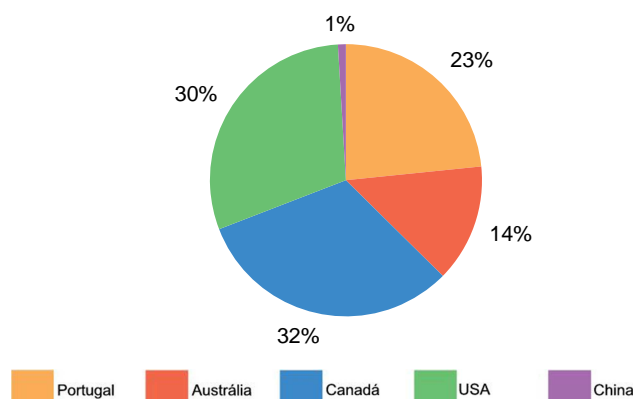


Figura 3.12 – Distribuição da população por país de origem das amostras

3.4.2. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para cada uma das variáveis sobre as quais se procurou resultados de ensaios, realizaram-se gráficos que se apresentam nas Figuras 3.13 a 3.28. A variável GSI e o Parâmetro s do critério de Hoek-Brown não têm gráficos dedicados, pois para ambas apenas havia um valor, o que resulta em medidas estatísticas são nulas ou iguais ao próprio valor.

No eixo das abcissas, apresenta-se primeiramente uma classe “Global” que incorpora todos os resultados, mesmo aqueles que não estão referenciados a nenhum tipo de carvão, e, de seguida, encontram-se as classes correspondentes a cada tipo, nomeadamente Linhite, Betuminoso e Antracite. Verificou-se, no decorrer da recolha de resultados de ensaios que a turfa não foi utilizada em nenhum dos estudos consultados, talvez devido ao facto de as suas propriedades mecânicas serem fracas e ser inviável a execução de trabalhos como minas subterrâneas ou recolha de metano. Não foi, assim, dedicada nenhuma classe para este carvão, o que também não é preocupante, dado que este tipo de formação não se adequa ao armazenamento de CO₂.

No eixo das ordenadas, colocaram-se as diferentes grandezas, referidas no Quadro 3.1.

Relembra-se que nos gráficos utilizados, semelhantes à *Caixa de Bigodes*, os limites inferior e superior da caixa representam, respectivamente, a média subtraída do desvio padrão e a média adicionada do desvio padrão. Os extremos dos *Bigodes* representam os valores mínimos e máximos.

Aos valores omissos atribuiu-se o valor -1 (menos um), o que permitiu distinguir estes daqueles cujo resultado foi efectivamente nulo, ou próximo. Por outro lado, este critério foi utilizado para permitir a fácil exclusão das entradas vazias, de forma a que estas não deturpassem as medidas estatísticas de localização e dispersão calculadas.

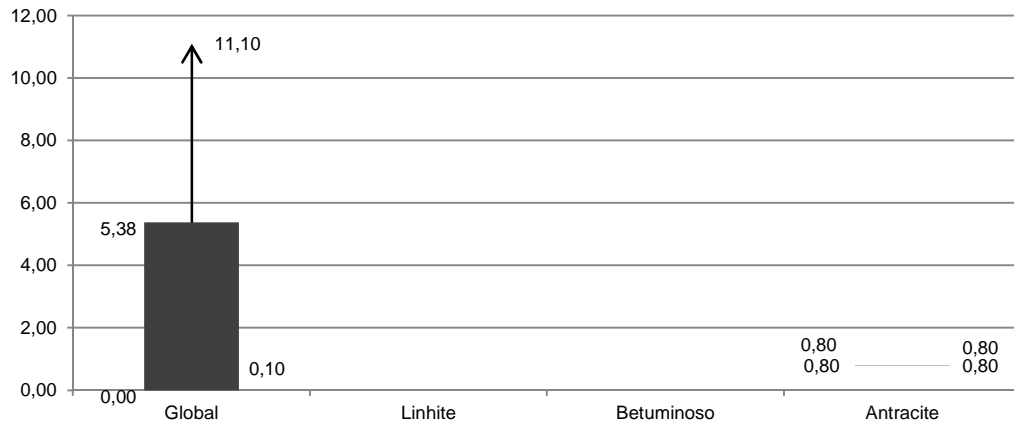


Figura 3.13 – Porosidade [%]

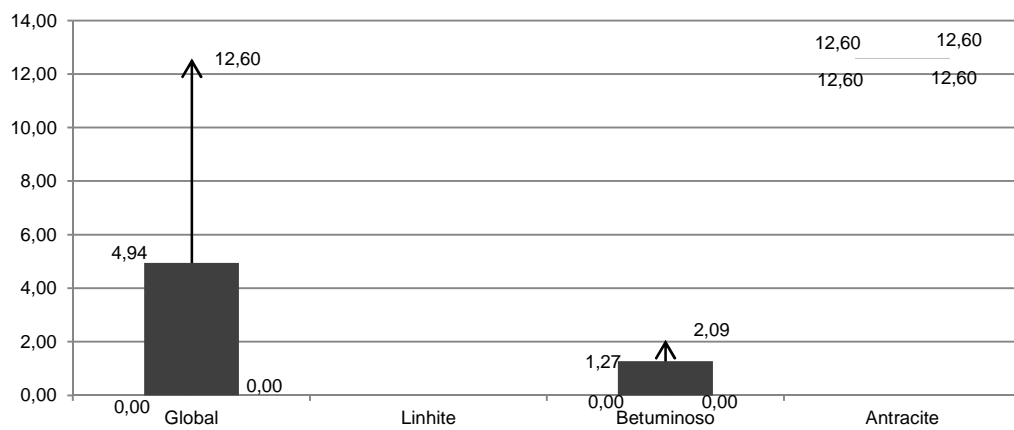


Figura 3.14 – Permeabilidade [md]

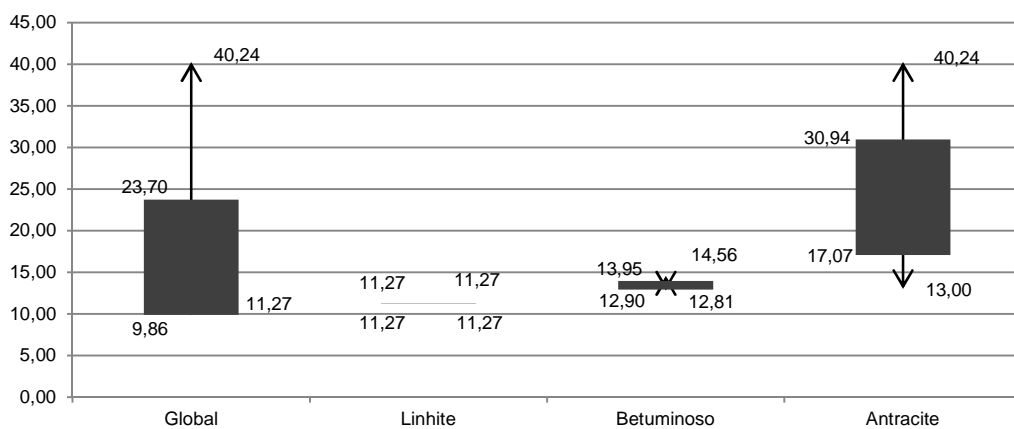


Figura 3.15 – Peso Volúmico [kN/m³]

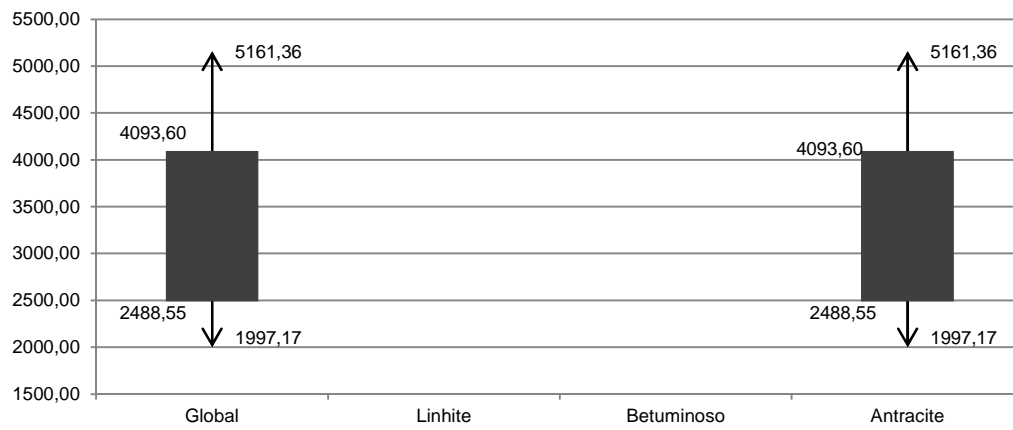


Figura 3.16 – Velocidade Ultra-Sons [m/s]

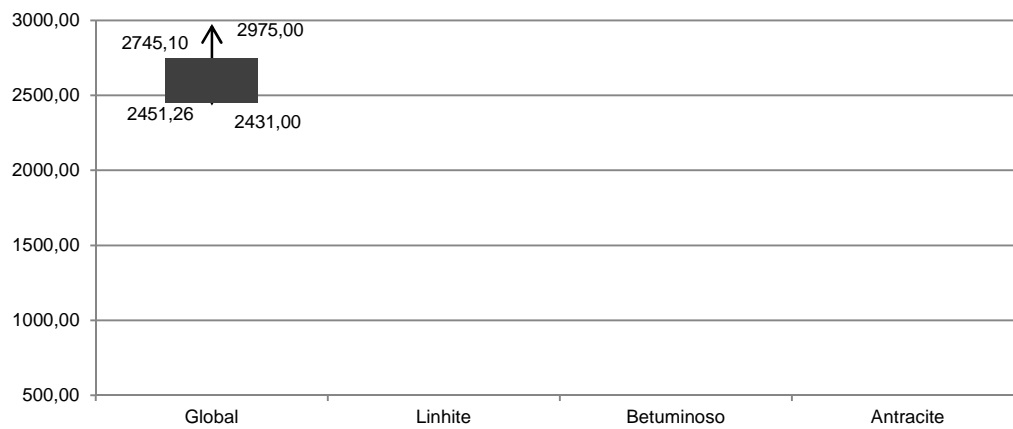


Figura 3.17 – Velocidade Ondas V_P [m/μs]

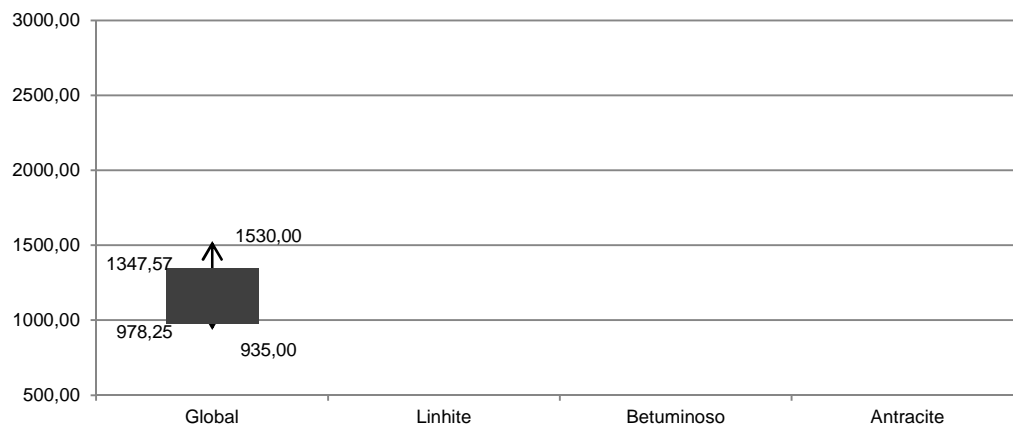


Figura 3.18 – Velocidade Ondas V_S [m/μs]

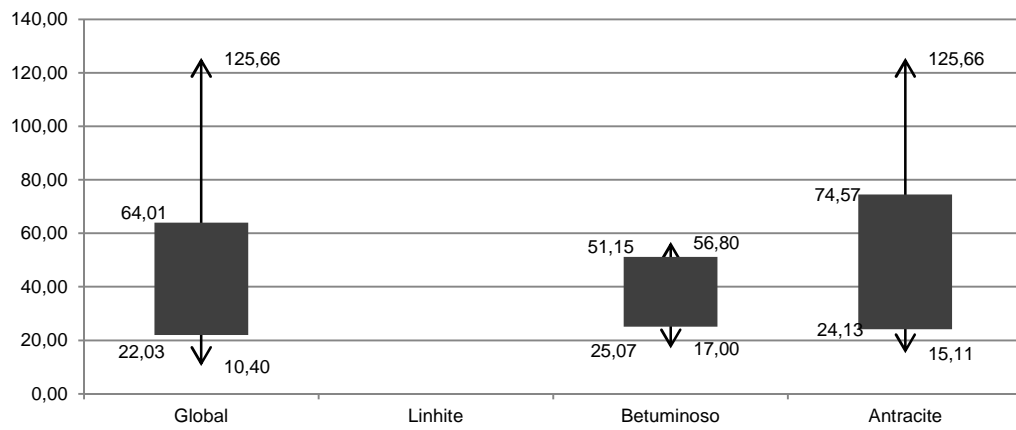


Figura 3.19 – Compressão Uniaxial [MPa]

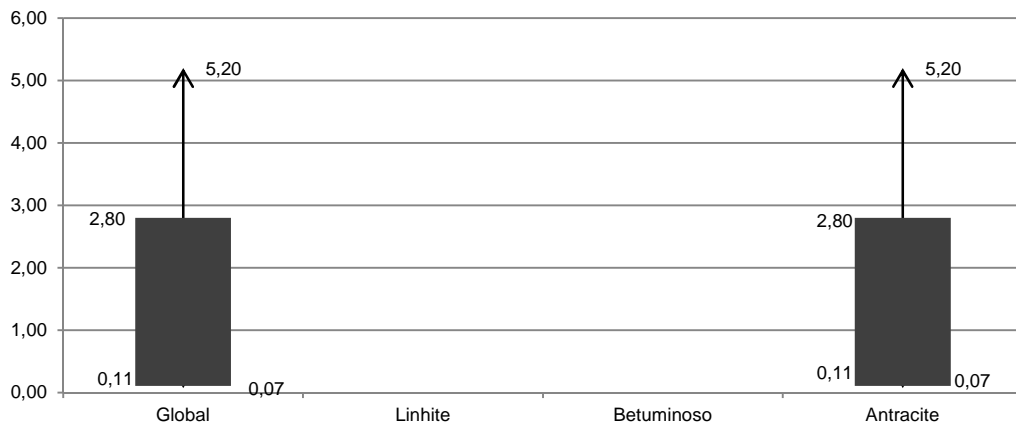


Figura 3.20 – Índice de Carga Pontual [kPa]

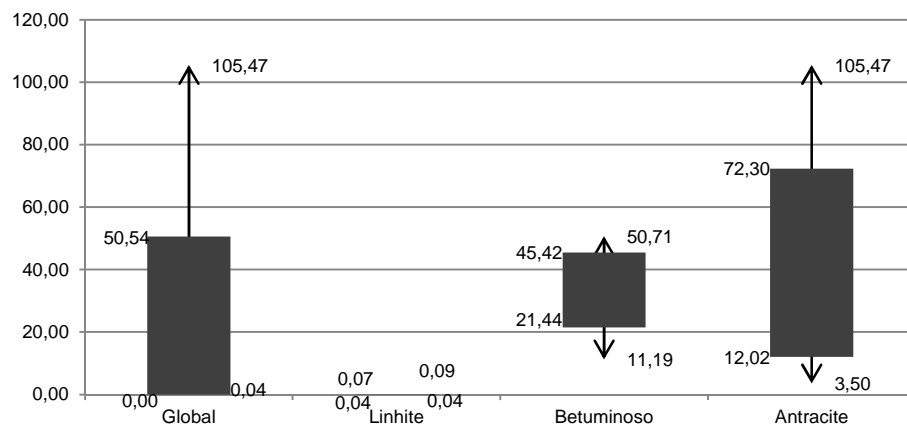


Figura 3.21 – Módulo de Deformabilidade [GPa]

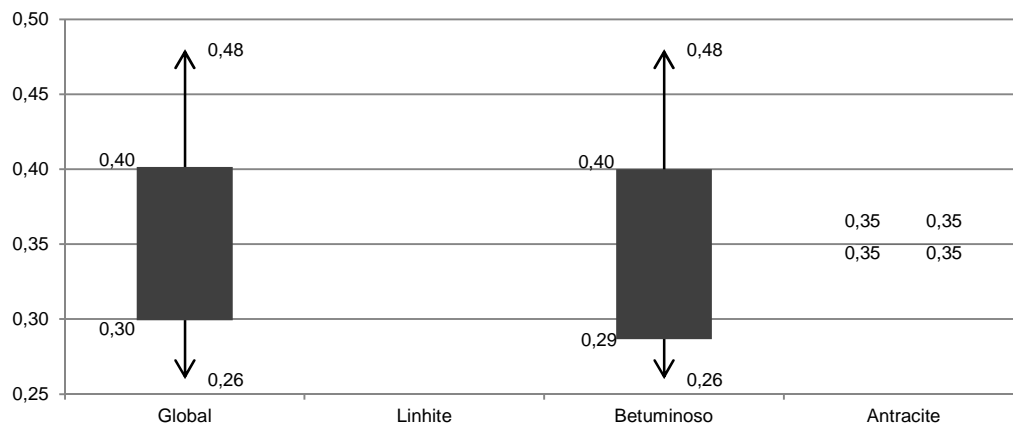


Figura 3.22 – Coeficiente de Poisson

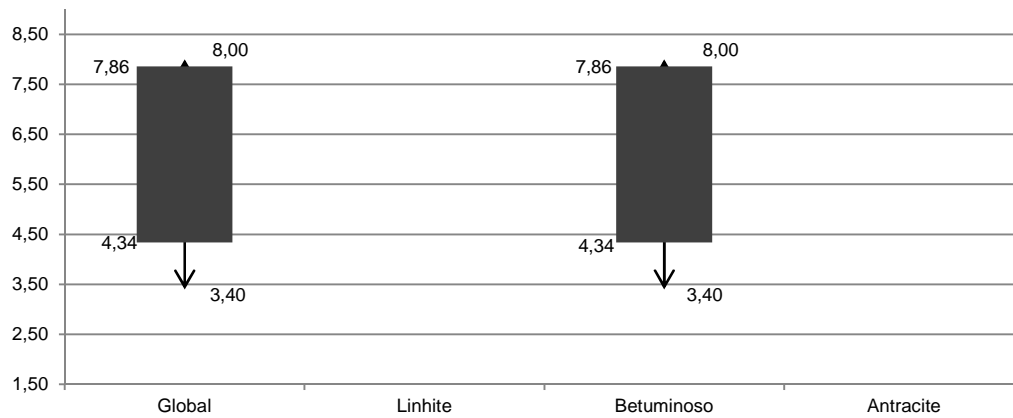


Figura 3.23 – Coesão de Pico [MPa]

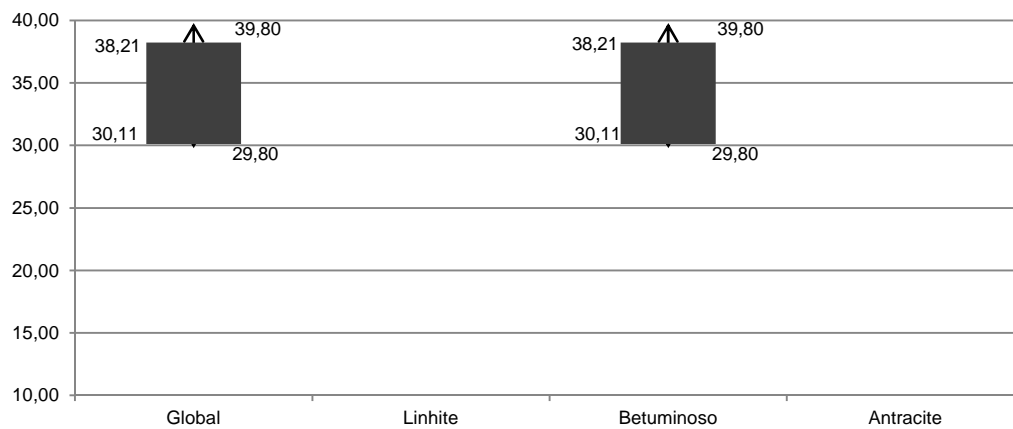


Figura 3.24 – Ângulo de Atrito de Pico [°]

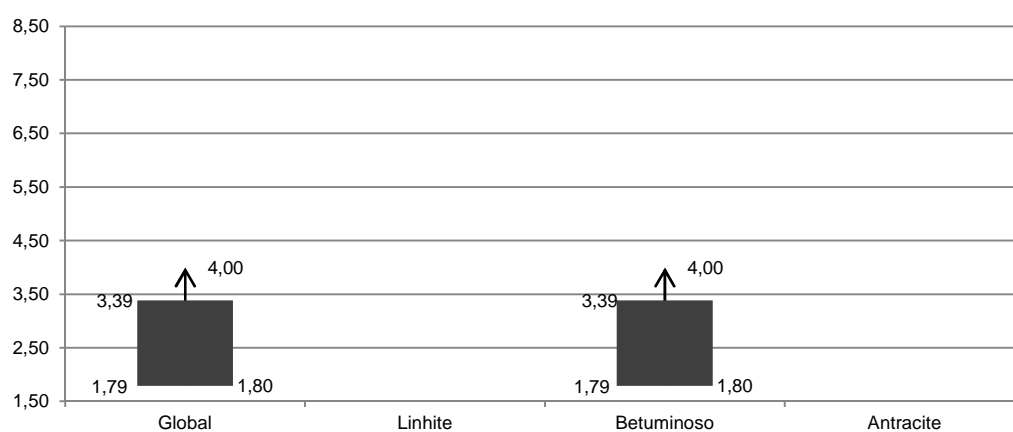


Figura 3.25 – Coesão Residual [MPa]

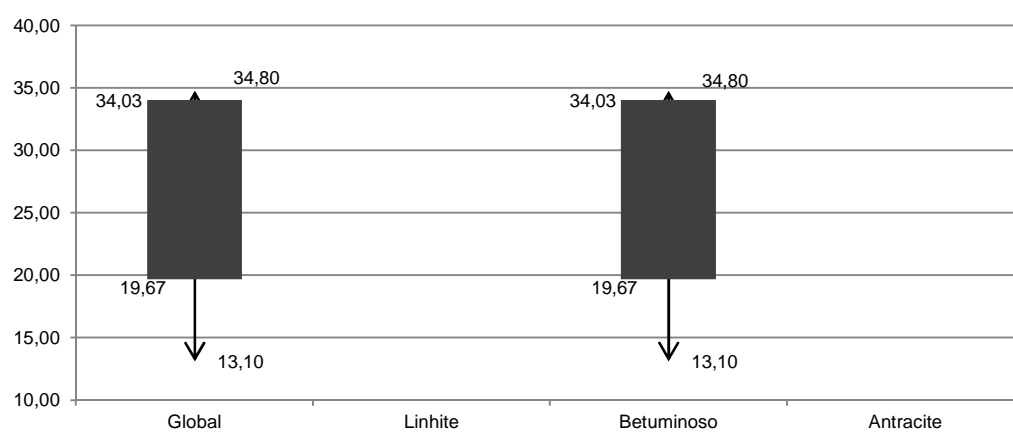


Figura 3.26 – Ângulo de Atrito Residual [°]

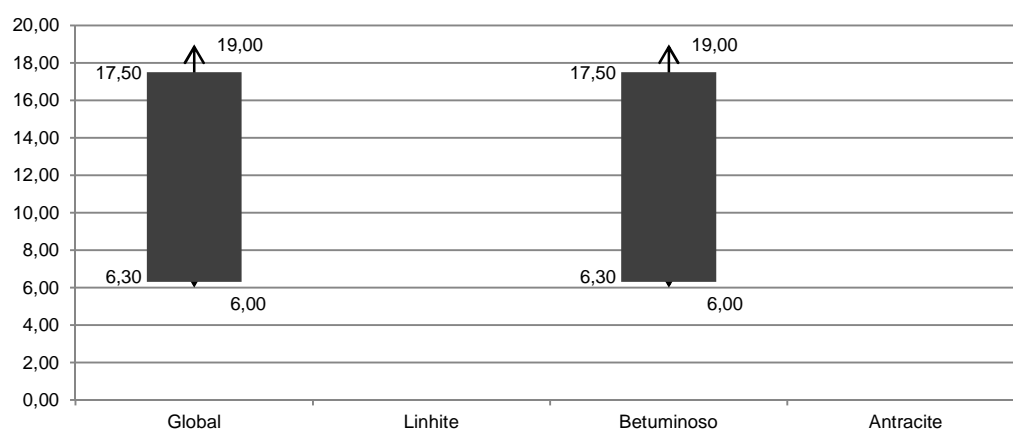
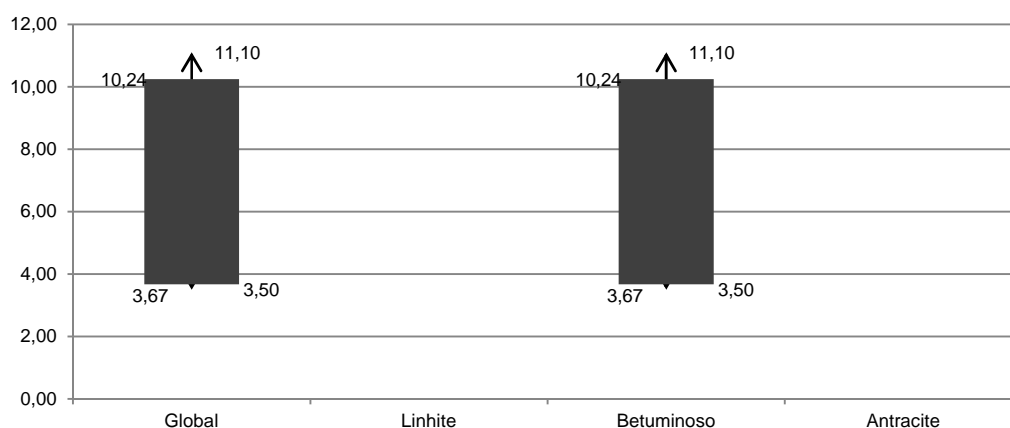


Figura 3.27 – Parâmetro m do Critério HB

Figura 3.28 – Parâmetro m_b do Critério HB

Atente-se às propriedades de identificação: porosidade, peso volúmico e permeabilidade.

A primeira, **porosidade**, apresenta uma gama de variação entre 0,1 e 11,1 %, com uma média de 2,4 %, mas, à exceção de um caso, não há informação em relação a que tipo de carvão se trata. No entanto, é de salientar que estes valores pertencem todos à mesma campanha, pelo que, pode ser normal este tipo de amplitude de variação. Existe na base de dados o resultado de um ensaio relativo à antracite, de valor 0,8 %, mas sendo um caso isolado não permite perceber qual será a gama típica de valores de porosidade deste tipo de carvão. O desvio padrão global (3,0 %) é superior à média global, o que fez que o limite inferior da “caixa” tivesse uma ordenada negativa. Uma vez que uma porosidade negativa é fisicamente impossível, truncou-se o gráfico no zero.

Relativamente à **permeabilidade**, tem-se o valor médio de 1,86 md, e os valores máximo e mínimo iguais a 12,60 e 0,00 (valor próximo de zero), respectivamente. A base de dados contém vinte e sete campos preenchidos, estando apenas sete referenciados a *ranks* do carvão. Dado o pequeno conjunto de valores em análise, é um pouco inconsistente afirmar que se comprova a teoria de Clarkson e Bustin (1997), que diz que os carvões mais brilhantes são mais permeáveis (menores perdas de cargas dadas as superfícies mais polidas). Mas a verdade, é que a diferença entre a permeabilidade média do betuminoso e a única registada da antracite é significativa. Tal como aconteceu na porosidade, o desvio padrão resultou maior que a média, neste caso nas classes global e do betuminoso. Para que não houvesse a sensação de que a permeabilidade pode tomar valores negativos, truncaram-se os gráficos no zero.

Na base de dados encontram-se sessenta e nove valores de **peso volúmico** de carvões, não estando definido o tipo de carvão para onze deles. Globalmente, o intervalo de valores varia entre os 11,27 kN/m³, e os 40,24 kN/m³. Pelo gráfico, é possível verificar uma tendência crescente do peso volúmico com o *rank* do carvão, o que vai de encontro ao esperado, tal como foi dito na apresentação dos diferentes carvões, na secção 3.1.3.

As propriedades de resistência e deformabilidade, imprescindíveis quando se trata de estudos mineiros, têm também alguma importância no âmbito do armazenamento de CO₂. De seguida, apresentam-se algumas considerações sobre estas grandezas.

No que toca à **velocidade de ultra-sons**, dispõe-se de vinte e quatro valores relativos à antracite, obtidos em ensaios realizados em carvão nacional. A média destes é de 3291,08 m/s, sendo a gama de variação muito extensa – valores variam entre os quase 2000 m/s e mais de 5000 m/s.

As **velocidades de propagação das ondas P e S** foram medidas vinte e duas vezes, num maciço do Canadá, de tipo de carvão desconhecido. As velocidades médias são, respectivamente, 2598 m/μs e 1163 m/μs. O desvio padrão é da ordem da centena de m/μs, o que resulta num rectângulo de altura não muito elevada (no gráfico correspondente), e permite ter alguma confiança nos resultados.

No que toca à **compressão uniaxial**, analisaram-se quarenta e sete valores, principalmente de betuminoso e antracite (apenas um não se encontra classificado quanto ao tipo de carvão). Os gráficos mostram que há alguma tendência para valores de resistência à compressão maiores, com a melhoria do tipo de carvão. A média global é de 43,02 MPa, a média do betuminoso ligeiramente abaixo, e a média da antracite alguns MPa acima.

A média do conjunto de vinte e um dados relativos ao **índice de carga pontual** é de 1,45 kPa, e o desvio padrão é de 1,35 kPa. Este valor é um pouco elevado, ainda mais sendo toda a amostra relativa ao mesmo empreendimento, e à antracite, tipicamente um carvão mais homogéneo devido ao seu maior nível de maturação.

O **módulo de deformabilidade**, juntamente com o peso volúmico, são as variáveis para as quais se encontraram mais resultados. Neste caso dispunha-se de setenta valores; quinze deles referiam-se à linhite, dezoito ao betuminoso, vinte e cinco à antracite, e em relação aos restantes doze não havia informação sobre o tipo de carvão. O valor médio global é de 24,09 GPa, e o desvio padrão global é de 26,45 GPa. Mais uma vez, o desvio padrão é superior à média, o que resulta no limite inferior da “caixa” negativo. Dada a impossibilidade física deste valor, truncou-se o gráfico no zero. Uma vez que a classe Global incorpora todos os tipos de carvão, ela traduz uma realidade um pouco vaga, pelo que sua utilidade é limitada. Analisando as outras classes, é possível verificar que mais uma vez a antracite tem uma amplitude de variação estranhamente alta. Ainda mais devido à proveniência dos vinte e cinco provetes da mesma formação. Apesar de tudo, é possível verificar uma tendência crescente do módulo de deformabilidade com o grau do carvão.

O **coeficiente de Poisson** foi avaliado em três dos estudos consultados. Um deles incidiu sobre carvão do tipo betuminoso, com dezoito repetições de ensaios. Outro, caracterizou a antracite com apenas um ensaio. E o terceiro estudo, publicou o resultado de onze repetições, mas não informa qual o tipo de carvão em causa. As médias por local de origem do carvão estão bastante próximas da média global, igual a 0,35. O desvio padrão global é igual a 0,05.

As próximas oito variáveis foram avaliadas apenas por um autor, o qual procedeu à repetição dos ensaios vinte e três vezes, em carvão betuminoso canadiano. Uma vez que a proveniência do carvão é a mesma, e que as máquinas utilizadas e os procedimentos dos ensaios também o deverão ser, era de esperar desvios padrões baixos. Porém, verifica-se rapidamente através da amplitude da “caixa” em relação aos “bigodes”, que os resultados dos ensaios variaram bastante. Referindo apenas as médias de cada uma das grandezas tem-se, para aquelas intervenientes no Critério de Mohr-Coulomb: **coesão de pico** 6,10 MPa, **ângulo de atrito de pico** 34,16 °, **coesão residual** 2,59 MPa, e para o **ângulo de atrito residual** 26,85 °. Apesar de desvios padrões elevados, os resultados são minimamente coerentes, dado que os valores de pico são superiores aos residuais. Em relação aos parâmetros intervenientes no Critério de Hoek-Brown, lembra-se que o GSI e o parâmetro D (não incorporado na base de dados, mas que teve necessariamente que ser considerado nos cálculos do autor do estudo) são constantes para o maciço, ou para zonas do maciço com características claramente semelhantes. Assim, o **GSI** e o **parâmetro s** (apenas dependente do GSI e de D) são os mesmos para todos os ensaios, com valores respectivamente iguais a 85 e a 0,19. O **parâmetro m** varia com a tensão de compressão uniaxial, e **parâmetro m_b**, depende de m, do GSI e de D. Os valores médios para ambos são 11,90 e 6,96.

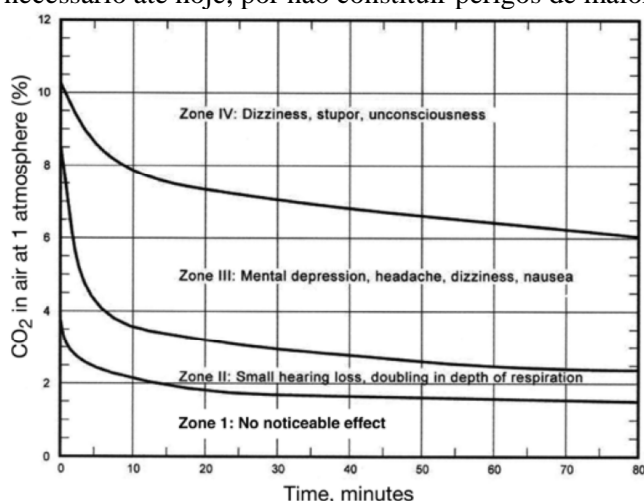
4

RISCOS ASSOCIADOS AO ARMAZENAMENTO DE CO₂ EM FORMAÇÕES CARBONÍFERAS

4.1. GENERALIDADES

O CO₂ é, como foi referido, um constituinte comum da atmosfera, não tóxico. No entanto, a elevadas concentrações pode ser perigoso (IEA, 2002, em Piessens e Dusar, 2002). Uma fuga descontrolada de um reservatório subterrâneo não terá efeitos a longo prazo, como pode acontecer em casos de resíduos nucleares ou altamente tóxicos, uma vez que o CO₂ se dilui no ar ou na água. Desta forma, migrações lentas de gás em direcção à superfície, não são uma ameaça directa a humanos ou à natureza. No entanto, podem ser atingidas elevadas concentrações por uma libertação repentina e temporária. Devido à maior densidade do CO₂ em relação ao ar, em caso de fuga de grandes volumes, poderão ser criadas depressões ou zonas confinadas, perto da superfície da terra, que causem a perda de consciência ou asfixia a humanos que se encontrem nas proximidades do local de escape (Piessens e Dusar, 2002). Na Figura 4.1(a) estão representados os efeitos provocados por diferentes concentrações de CO₂ no ar.

A Figura 4.1 (b) mostra crianças nas proximidades de uma fuga pontual de CO₂. Este *geyser* foi involuntariamente criado em 1936 quando um poço de prospecção de petróleo foi feito, atingindo um reservatório natural de CO₂ a cerca de 800 m de profundidade. A descarga, repetida com intervalos de 4 a 24 horas, poderia ser prevenida selando o furo, mas as entidades responsáveis não o consideraram necessário até hoje, por não constituir perigos de maior para a saúde pública e para o ambiente.



(a) Efeitos de exposição em humanos



(b) Crystal Geyser, USA

Figura 4.1 – Fugas de CO₂ (IEA, 2009; IPCC, 2005)

A libertação de gás poderia também resultar no congelamento de uma pequena zona envolvente, se bem que este risco está geralmente limitado às instalações superficiais (por exemplo, gasodutos) (Piessens e Dusar, 2002).

Os principais riscos do armazenamento geológico de CO₂ variam de local para local, dada a grande dependência em factores como (IPCC, 2005; Heidug, 2006, em IEA, 2008; Vargas, 2008):

- a configuração da instalação de armazenamento, incluindo as características geológicas (resistência, existência de falhas, etc.) do estrato de injeção seleccionado;
- a heterogeneidade das rochas tampão (continuidade da formação selante, conectividade entre formações, etc.);
- a heterogeneidade do maciço considerado no seu todo (heterogeneidades estratigráficas, existência de descontinuidades, etc.);
- o conhecimento da existência de poços de injeção/bombagem abandonados nas proximidades;
- a adequação do sistema de injeção;
- a alteração biogeoquímica (dissolução mineral por acidificação da solução, dissolução por actividade microbológica, secagem do material argiloso pelo CO₂), medida pelo coeficiente de reactividade do sistema;
- a alteração geomecânica (geração de fissuras e fracturas ou abertura de fissuras/fracturas/falhas existentes), que deve ser controlada através do limite de rotura do reservatório e das rochas selantes adjacentes;
- a alteração hidrogeológica (difusão decorrente da diferença de concentração entre o reservatório e a rocha de selagem, escape capilar, heterogeneidade de permeabilidade, etc.);
- os métodos de abandono dos poços quando atingido o limite do reservatório, incluindo a *performance* da selagem dos poços.

Duguid [et al.] (2007) sugere como um dos primeiros requisitos a ser cumprido por um local candidato a reservatório, é dispor de vários estratos de selagem, de forma a que o sistema seja redundante e que seja possível fazer a detecção antecipada de possíveis problemas. Este último argumento é facilmente compreendido pela observação da Figura 4.2, que mostra um instrumento de medição numa camada acima do primeiro nível de protecção. Caso este seja ultrapassado pelo CO₂, o sistema dá a indicação às entidades responsáveis, e enquanto o problema não é resolvido as camadas secundárias de protecção encarregam-se de reter a fuga.

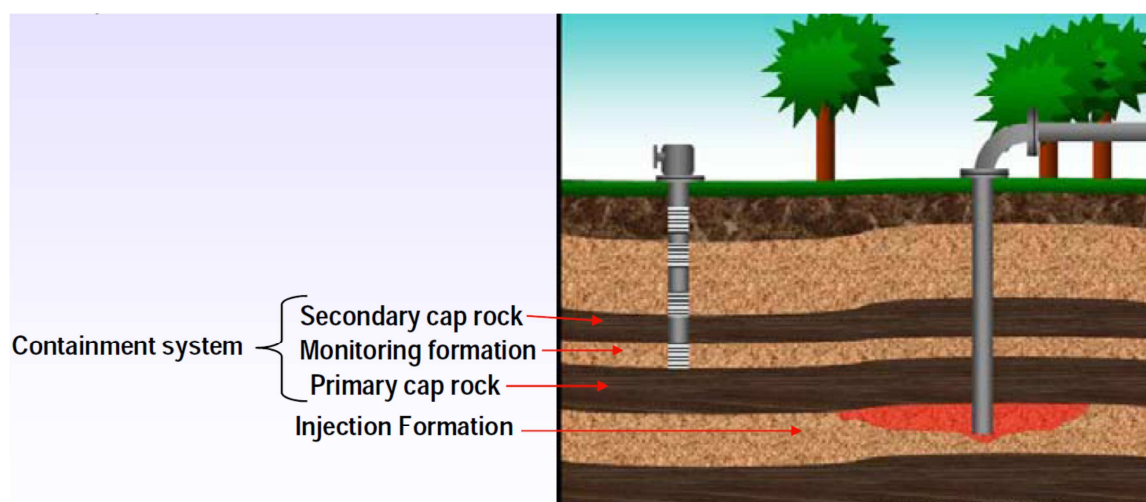


Figura 4.2 – Reservatório com vários estratos de selagem (Adaptado de Duguid [et al.], 2007)

Na publicação do IPCC (2005) é referido que, para projectos comerciais de armazenamento de CO₂ em larga escala, se for assumido que a localização é bem escolhida, projectada, operacionalizada e apropriadamente monitorizada, os dados disponíveis dos projectos existentes sugerem que:

- é **muito provável** que a fracção do CO₂ armazenado que fica retida nos primeiros 100 anos, seja mais de 99 %
- é **provável** que a fracção do CO₂ armazenado que fica retida nos primeiros 1000 anos, seja mais de 99 %

Apesar de não se poder fazer analogias entre fugas de CO₂ de reservatórios naturais e de reservatórios preenchidos com CO₂ pelo Homem, pode-se tentar perceber através das fugas de reservatórios naturais como é que o CO₂ se liberta, tirando ensinamentos em relação, por exemplo, aos locais a evitar. A característica mais comum associada a fugas naturais é a localização em ambientes geologicamente instáveis, em particular, zonas vulcânicas activas. Assim, no desenvolvimento dos critérios de adequabilidade de armazenamento em bacias sedimentares, Bachu (2003) identifica a estabilidade tectónica como o primeiro critério. A actividade vulcânica é uma das causas da existência de falhas, o que faz com que a existência destas esteja no topo da lista dos factores que afectam o risco. A Figura 4.3 mostra as zonas danificadas em volta de uma falha, que funcionam como condutas de fuga do CO₂ armazenado naturalmente. Mostra também o local do furo que está na origem do geyser da Figura 4.1.

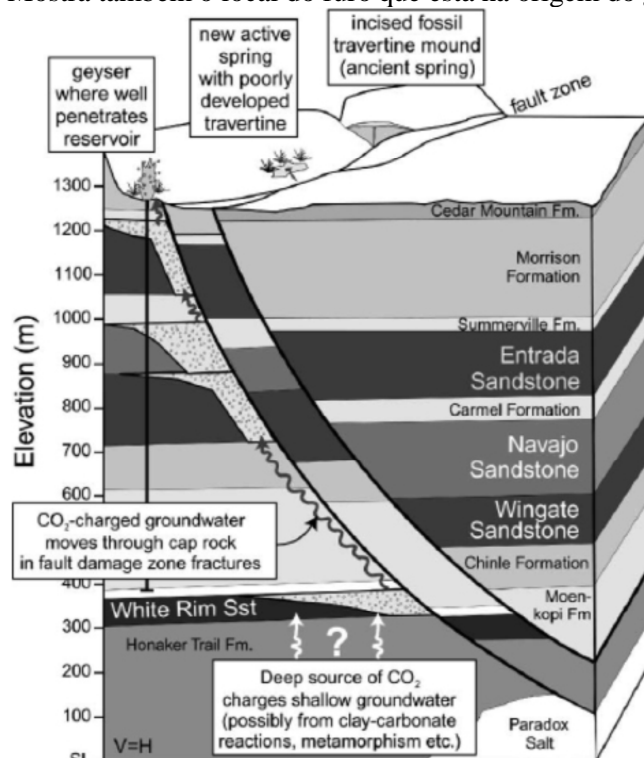


Figura 4.3 – Fuga de CO₂ – Crystal Geyser, Utah, USA (Holloway [et al.], 2005, em IEA, 2009)

Ao longo deste Capítulo serão analisados, essencialmente, os vazamentos que dizem respeito às fases anteriores ao armazenamento e ao armazenamento no longo prazo, de forma a que seja possível considerar que a localização e todo o sistema de armazenamento foi bem escolhido, dimensionado, operacionalizado e monitorizado. De seguida, faz-se uma síntese das metodologias de análise e gestão de risco nestes sistemas de armazenagem de CO₂, nomeadamente, no que respeita ao uso de Redes Bayesianas (BN) e apresenta-se uma BN simplificada aplicada ao caso em estudo, fazendo-se, por fim, uma análise aos resultados obtidos.

4.2. RISCOS ASSOCIADOS ÀS FASES ANTERIORES AO ARMAZENAMENTO

Nesta secção pretende-se reunir e avaliar os factores que devem ser tidos em conta na avaliação dos riscos em projectos de armazenamento de CO₂ em formações carboníferas.

As várias fases que antecedem o armazenamento em si, provocam alterações no estado de tensão e deformação, que, por sua vez, podem gerar caminhos de escoamento por onde o CO₂ poderá escapar, devido à rotura da rocha ou a deslizamentos por descontinuidades (pré-existentes ou não), como falhas ou fracturas. Associados aos deslizamentos ou à criação de falhas poderão ocorrer episódios sísmicos, os quais podem também trazer, por si só, mais riscos ao CCS.

Para que seja possível compreender a influência que todo o sistema de armazenamento tem no maciço em causa, é necessário estudar cada fase isoladamente. Se para além do sequestro do CO₂ em dada formação, se pretender fazer a recolha de metano, poderão ser consideradas três fases distintas (Myer, 2003):

- realização de poços;
- retirada de água e produção primária de metano;
- injecção de CO₂ com ou sem produção secundária de metano.

Caso o armazenamento de CO₂ esteja previsto para ser realizado em jazidas nunca consideradas como exploráveis pela indústria mineira (devido às elevadas profundidades, à falta de rentabilidade do projecto, ou a fracas condições de segurança para os trabalhadores), é necessário proceder à realização de poços, à retirada da água, e, possivelmente, à vantajosa extracção de metano adsorvido no carvão. Caso se pretenda armazenar o CO₂ em minas de carvão abandonadas (os motivos de abandono podem ser semelhantes aos anteriormente citados), a realização de poços poderá já não constituir uma fase fulcral de análise, dado que poderão ser utilizadas aberturas existentes. A retirada de água em princípio também já não será determinante na análise, uma vez que o maciço já foi perturbado e já estará num novo equilíbrio com todos as galerias no seu interior.

A abordagem seguida consiste na análise de quais as causas de possíveis problemas que determinada fase pode envolver, quais as consequências e riscos desses problemas, e, sempre que possível, faz-se menção a medidas de minimização dos riscos.

4.2.1. REALIZAÇÃO DE POÇOS

A estabilidade dos poços, ou furos, de captação de metano ou de injecção de CO₂ constitui um dos requisitos fundamentais durante a sua furação. As causas mais comuns de instabilidade são a existência de estratos sedimentares intermédios pouco resistentes, a fraca resistência dos próprios filões de carvão, a sobrepressão provocada pelo sistema construtivo dos poços, e a existência de falhas na zona de intervenção. Em caso de ocorrência destes fenómenos, isolados ou em conjunto, com determinada intensidade, podem levar à rotura da rocha, a deslocamentos excessivos, a patologias nos poços, ou, no limite, ao seu colapso.

Para minimizar os efeitos referidos, devem ser cimentadas as paredes do poço, isto é, deve-se proceder à execução de um primeiro revestimento, materializado por uma argamassa (por facilidade, chamar-se-á a este processo *cimentação do poço*). Na argamassa deverão ser incorporados os aditivos que a qualidade do maciço, os tipos de rocha atravessados e as reacções químicas passíveis de ocorrer em cada local exigirem. A granulometria dos inertes poderá também ser diferente de caso para caso. A profundidade até à qual se deve realizar esta protecção depende do sistema construtivo, e deve ser definida por regulamentos de cada país.

Segundo Myer (2003), existem dois métodos construtivos convencionalmente utilizados na execução de poços:

a) Poços totalmente cimentados

Este método (em inglês, *Cased Hole*) consiste na cimentação da totalidade do furo, onde posteriormente se procede a perfurações localizadas ou à criação de rasgos, nas zonas onde se espera um maior afluxo de gás, ou onde se pensa que o CO₂ injectado penetre mais facilmente no maciço. A Figura 4.4 mostra um corte vertical deste tipo de poços.

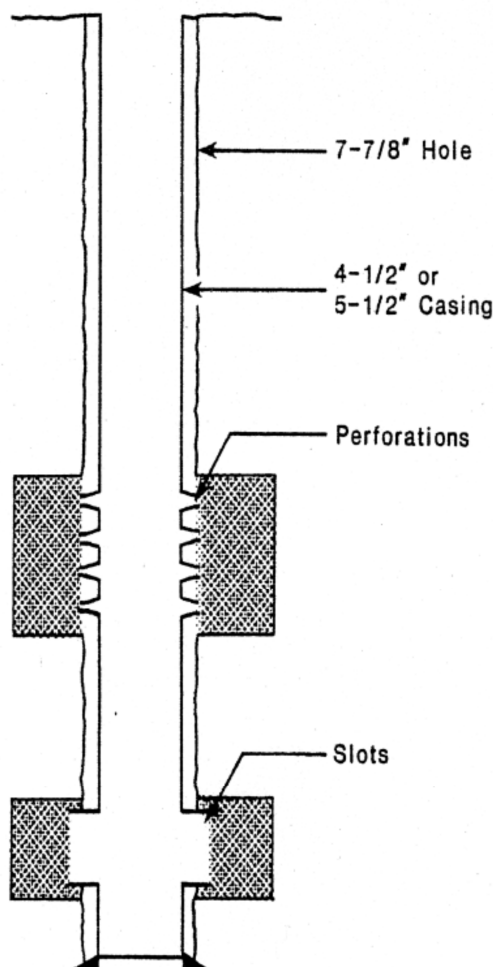


Figura 4.4 – Representação esquemática de um poço totalmente cimentado (Adaptado de Murray, 1993, em Myer, 2003)

b) Poços parcialmente cimentados, com cavidades

O outro método construtivo tem o nome de poços parcialmente cimentados com cavidades (*Open-Hole Cavity*). Consiste na execução de um furo com um determinado diâmetro, geralmente maior que o do método anterior, até à profundidade adequada à captação/injecção de gases. Até essa profundidade as paredes do furo são cimentadas. Desse ponto em diante, é utilizado um revestimento não cimentado, pré-perfurado às

alturas de maior permeabilidade, onde são ainda criadas cavidades. O diâmetro desta zona é inferior ao da zona superior, como mostra a Figura 4.5.

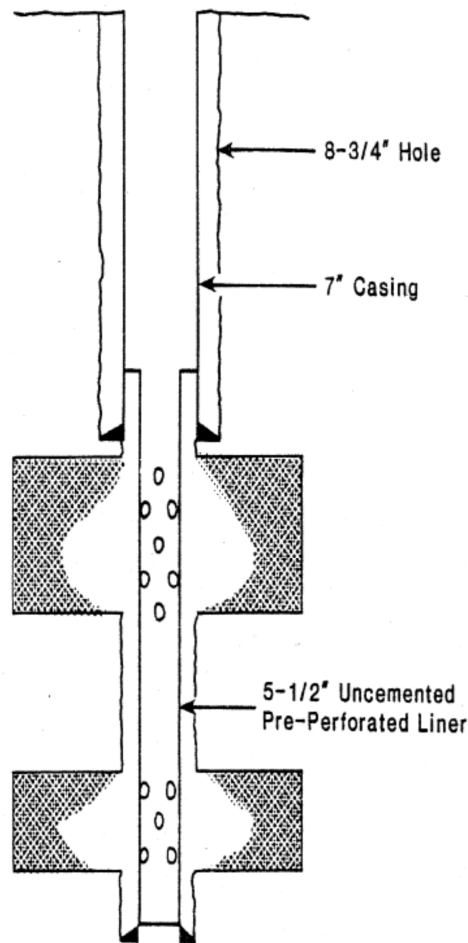


Figura 4.5 – Representação esquemática de um poço parcialmente cimentado com cavidades
(Adaptado de Murray, 1993, em Myer, 2003)

As cavidades referidas podem ser criadas por dois métodos (Bland, 1992, em Myer, 2003): i) o primeiro método consiste em realizar a furação ao longo da formação de carvão, com estabilização por água, ar ou lamas. Provoca-se o colapso do carvão que é posteriormente removido por lavagem com o fluido utilizado na furação, sendo depois colocado um revestimento perfurado; ii) o segundo método consiste em variações da pressão interna da cavidade, que provocam o colapso do carvão. Para isso, o furo é fechado, é aplicada uma pressão elevada, a qual é depois bruscamente aliviada. O carvão que colapsar é removido e o processo repete-se as vezes necessárias, até não haver colapsos significativos de carvão.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 está esquematizado o comportamento do maciço associado à criação de cavidades descrita em ii), representando, respectivamente, as linhas de fluxo em torno da cavidade e o aumento da cavidade devido ao colapso do carvão ou mesmo dos estratos de recobrimento.

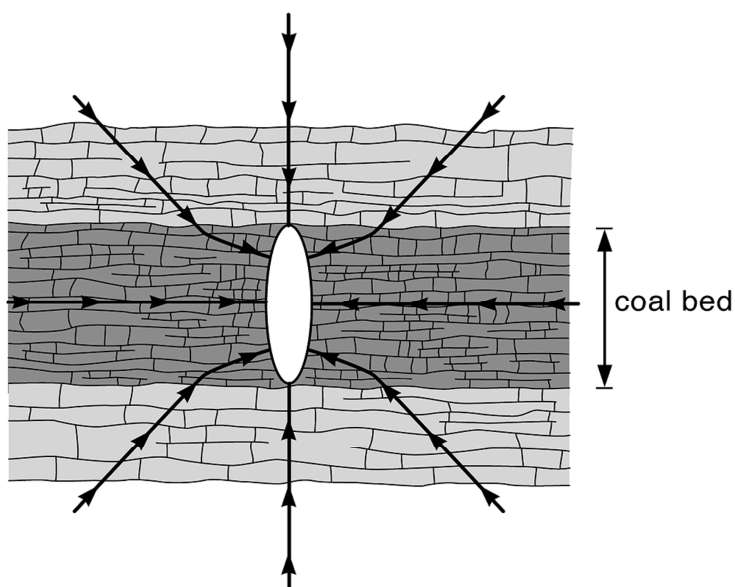


Figura 4.6 – Linhas de fluxo da água, aquando do alívio da pressão (Adaptado de Myer, 2003)

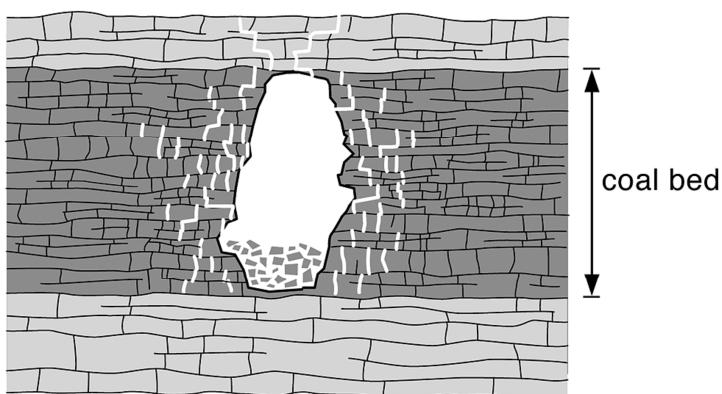


Figura 4.7 – Aumento da cavidade e fracturação do carvão (Adaptado de Myer, 2003)

Uma vez que o modo como as cavidades se formam não é facilmente controlável, o risco de instabilidade envolvido nesta técnica é maior do que na anteriormente descrita, poços totalmente cimentados. Os factores que afectam o risco são o tamanho e a forma da cavidade, as pressões atingidas no interior da mesma, as profundidades e tensões *in situ*, a espessura da camada de carvão, a resistência da rocha, e o grau de fracturação dos estratos sobrejacentes.

Uma vez que a permeabilidade das formações carboníferas não é, por vezes, suficientemente elevada, é possível ainda proceder à hidrofracturação do maciço. Esta técnica envolve, no entanto, riscos acrescidos de fuga de CO₂ quando injectado.

Se já houver poços construídos para a recolha de metano, e se se pretender convertê-los para a injecção de CO₂, deve ser avaliado o estado de conservação dos mesmos, uma vez que o cimento é muitas vezes dissolvido, total ou parcialmente, devido a reacções químicas.

A integridade do cimento da superfície cilíndrica do furo, bem como a qualidade do contacto entre o cimento e a formação rochosa, podem ser verificados através de métodos de refacção sísmica (IPCC, 2005). Se forem encontradas anomalias, para evitar futuras fugas, deve ser realizada a cimentação das paredes, de forma semelhante à efectuada em furos novos. Uma prática que pode trazer vantagens na durabilidade e conservação a longo prazo do furo é a incorporação de aditivos na calda de cimento, desde que devidamente estudados.

4.2.2. RETIRADA DE ÁGUA E PRODUÇÃO PRIMÁRIA DE METANO

As jazidas de carvão que permitem extracção de metano ou injecção de CO₂ têm que estar a grandes profundidades. Assim, é normal que estas se encontrem abaixo do nível freático, sendo então necessário bombear a água. Tratando-se de formações não minadas, é possível que o metano, libertado ao longo do tempo por reacções que aconteceram no carvão, se encontre em concentrações elevadas, sendo bastante rentável a sua extracção. A retirada destes dois fluidos das jazidas é facilitada se antes se proceder à hidrofracturação por injecção de água a pressões elevadas. Esta técnica tem a desvantagem de afectar a resistência de um grande volume do maciço envolvente, por aumentar o seu grau de fracturação e, consequentemente, a permeabilidade do maciço.

Por outro lado, depois de retirada a água e o metano, as pressões neutras baixam consideravelmente, o que provoca uma diminuição de volume por contracção do carvão. A alteração do estado de tensão pode também provocar deslocamentos para o interior do furo, das cavidades formadas, ou de possíveis cavidades do tipo cárstico existentes no maciço, e potenciar deslocamentos ao longo de falhas e descontinuidades existentes no maciço rochoso em redor (Figura 4.8).

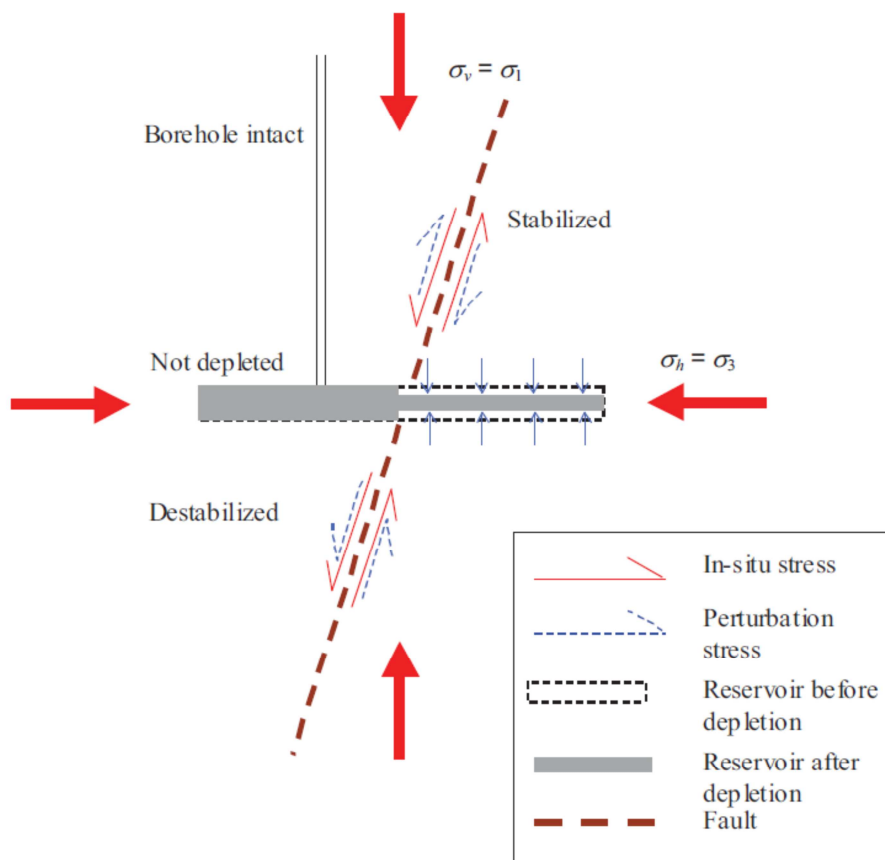


Figura 4.8 – Deslocamento ao longo de falha que atravessa o reservatório (Adaptado de Desroches [et al.], 2006)

A deterioração ou inexistência da protecção à base de cimento ao longo do poço pode causar problemas geomecânicos, sobretudo relacionados com a criação de novos caminhos de fácil escoamento do CO₂.

Como medidas de minimização dos efeitos adversos, sugere-se a construção de um anel de reforço por injecção de cimento atrás das paredes do furo, de preferência com a mistura de aditivos, e o controlo cuidadoso dos efeitos que as elevadas pressões da água têm em zonas do maciço cuja permeabilidade não é importante aumentar, mas cuja resistência é essencial manter.

4.2.3. INJEÇÃO DE CO₂ COM OU SEM PRODUÇÃO SECUNDÁRIA DE METANO

Ao serem introduzidos elevados volumes de CO₂ numa formação carbonífera é, naturalmente, induzido um aumento das pressões neutras dos fluidos difundidos nos poros e nas fissuras da formação.

Segundo Piessens e Dusar (2002), para além do aumento de pressão devido ao maior volume ocupado, é necessário ter em conta que, ao contrário do armazenamento de gás natural, a injecção de CO₂ precisa de ser realizada a uma pressão tal que assegure que a pressão do reservatório fique superior à hidrostática (Figura 4.9, entre os níveis A e B). Dessa forma, evita-se que o reservatório fique cheio de água, garantindo espaço livre para o armazenamento a longo prazo. Ainda assim, partes do reservatório abaixo da zona de equilíbrio entre as pressões do CO₂ e da água serão inundadas, e terão, tendencialmente, uma menor capacidade de armazenamento (Figura 4.9, entre os níveis B e C). A zona superior do reservatório estará, então, sob pressão, mas é no topo que esse valor será mais elevado (Figura 4.9, nível A). Por essa razão, a qualidade da selagem do topo determina, geralmente, a pressão máxima do reservatório, e, por sua vez, esta está directamente relacionada com a capacidade de armazenamento.

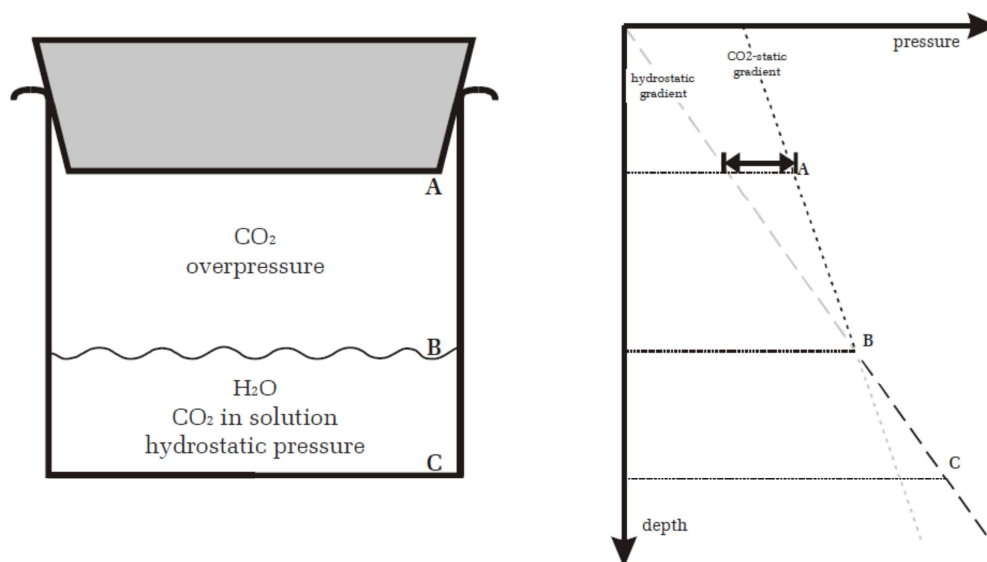


Figura 4.9 – Representação esquemática da evolução de pressões numa mina abandonada (Piessens, Dusar, 2002)

Como riscos da alteração do estado de tensão provocado pela injecção de CO₂, tem-se mais uma vez o possível deslocamento ao longo de discontinuidades relevantes, mas agora em sentido contrário ao descrito na secção 4.2.2, tal como se ilustra na Figura 4.10.

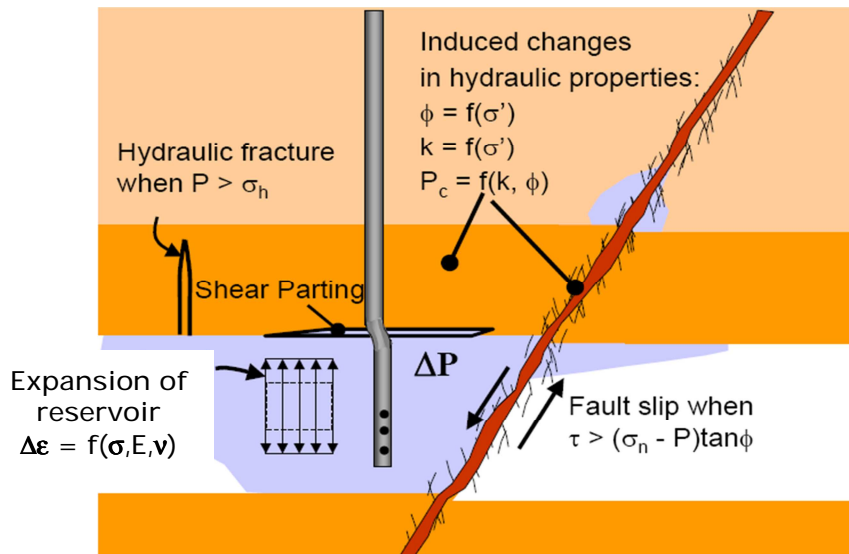


Figura 4.10 – Deslocamento ao longo de falha que atravessa o reservatório (Adaptado de Bildstein [et al.], 2008)

Com a injeção de CO₂, e dada a facilidade que este gás tem em ser adsorvido pelo carvão, há uma tendência para aumento do volume. Se houver recolha do metano, haverá, por seu lado, alguma contracção, devido quer à redução de pressão, quer à desadsorção do metano. O equilíbrio ou não destas duas variações dependerá dos volumes recolhidos e dos volumes injectados em cada formação, devendo, portanto, ser cuidadosamente avaliado caso a caso. As variações volumétricas são função da compressibilidade da rocha que constitui o reservatório e da sua espessura. Há estudos que indicam que o CO₂ provoca mais variações volumétricas do que o metano, o que pode alterar a distribuição das variações volumétricas entre as fases de despressurização e de repressurização (Myer, 2003).

Myer (2003) afirma ainda que as variações de volume no reservatório têm uma influência importante nos deslocamentos do recobrimento.

Rutqvist [et al.] (2006) criaram um modelo de simulação da injeção de CO₂ num sistema estratificado, com alternância de rocha com porosidade e permeabilidade adequadas ao armazenamento e rocha impermeável, cuja geometria se apresenta na Figura 4.11. Os resultados da simulação são apresentados de seguida, sob a forma gráfica. A Figura 4.12 mostra o resultado da simulação ao fim de trinta anos de injeção contínua de CO₂. Na Figura 4.12 (a) é possível verificar a forma como o CO₂ se propaga ao longo do maciço estratificado, incluindo o modo como variam as pressões do fluido, e na (b) são apresentadas as variações das tensões efectivas horizontais e verticais. Por comparação de ambas as figuras, verifica-se que a diminuição na tensão efectiva vertical é aproximadamente igual ao aumento da pressão do fluido, enquanto que a diminuição da tensão efectiva horizontal é muito mais pequena. A Figura 4.13 mostra as tensões de corte geradas pela injeção do CO₂, bem como o potencial de ocorrência de deslizamentos ao longo de falhas (traço interrompido a vermelho), para dois estados de tensão diferentes. Apenas no caso da direita, em que as tensões verticais são maiores, verifica-se que pode ocorrer hidrofracturação. Assim, tem-se que as tensões de corte podem activar as falhas inseridas no modelo, o que pode causar a rotura dos estratos até à superfície. Se tal acontecer, poderão verificar-se grandes deslocamentos, mesmo fora da região de variação das pressões neutras. Os autores do estudo concluíram, que é de extrema importância o conhecimento do estado de tensão tridimensional *in situ* (inicial e induzido), para que seja possível avaliar o potencial de hidrofracturação e reactivação das falhas detectadas no maciço. A região a analisar deverá ser toda a afectada por alterações de tensões, geralmente mais extensa que a afectada pela variação das pressões neutras.

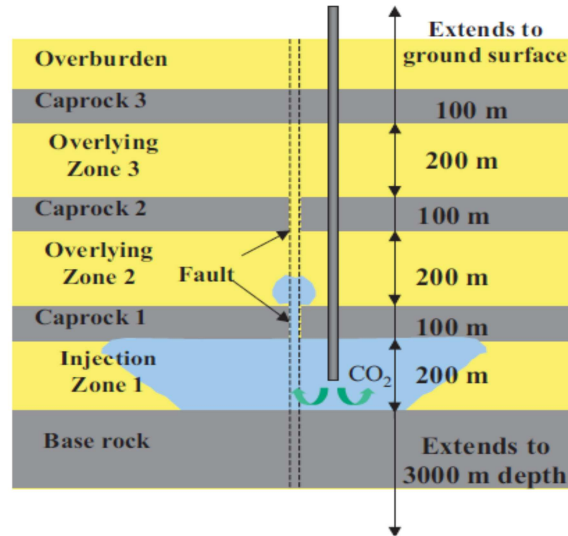
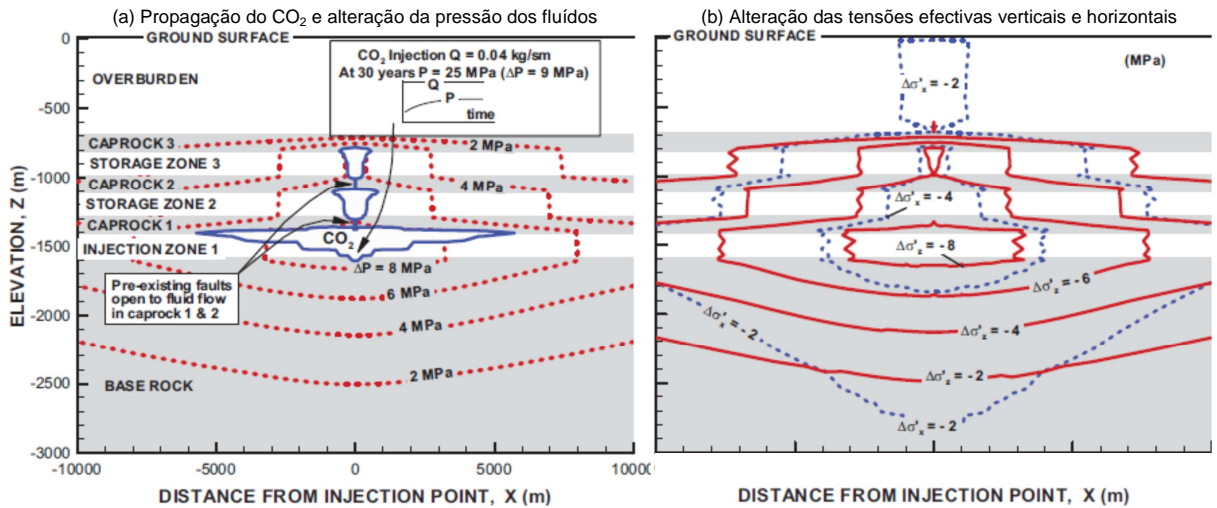

 Figura 4.11 – Modelo para simulação da injeção de CO₂ (Adaptado de Rutqvist [et al.], 2006)


Figura 4.12 – Resposta hidráulica e mecânica, após 30 anos de injeção (Adaptado de Rutqvist [et al.], 2006)

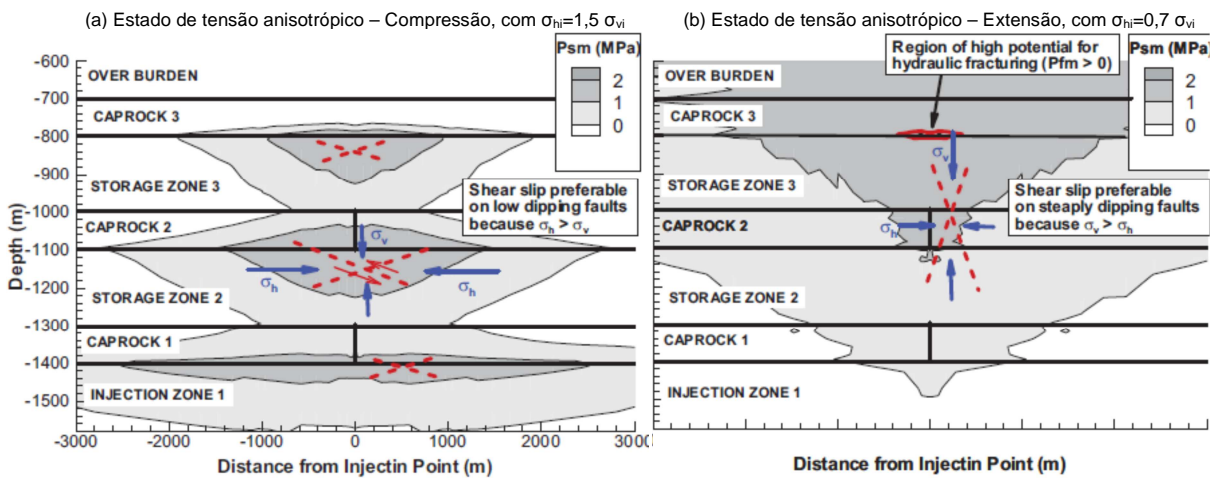
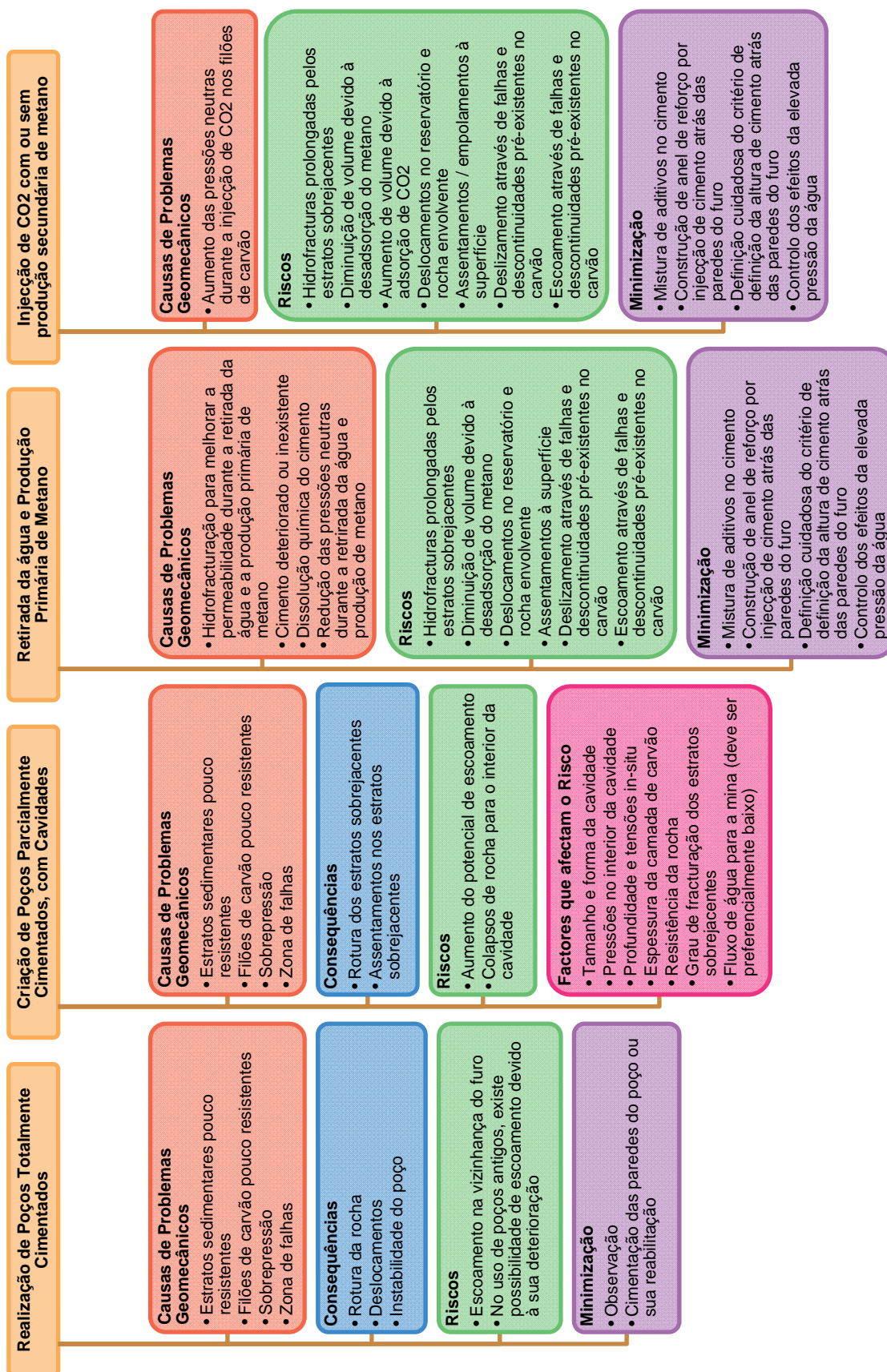


Figura 4.13 – Potencial para deslizamentos e hidrofracturação (Adaptado de Rutqvist [et al.], 2006)

4.2.4. DIAGRAMA RESUMO – RISCOS ASSOCIADOS ÀS FASES ANTERIORES AO ARMAZENAMENTO



4.3. RISCOS ASSOCIADOS AO ARMAZENAMENTO – POTENCIAIS MECANISMOS DE FUGA

Ao armazenar-se CO₂ geologicamente, pretende-se que este fique retido durante centenas ou milhares de anos. Dada a larga escala de tempo, é necessário avaliar cuidadosamente todos os potenciais mecanismos de fuga. Ao longo desta secção, faz-se o estudo dos mecanismos passíveis de ocorrer quando se faz o armazenamento em jazidas nunca exploradas, e quando este se processa em minas abandonadas. A maior diferença entre ambos está relacionada com a velocidade de injeção, dado que nas minas abandonadas as galerias não colapsadas constituem caminhos de elevada permeabilidade.

Em termos de risco, as minas abandonadas exigem importantes trabalhos de reabilitação, de verificação das condições de estanqueidade dos poços e das cavidades, e da retirada do interior de todos os materiais que possam reagir com o dióxido de carbono ou com o ácido carbónico (por exemplo, os carris por onde circulavam os vagões).

Ainda neste ponto, será abordada a muito importante influência de poços, abandonados ou não, nas proximidades do reservatório, para ambos os tipos de armazenamento.

Veja-se na Figura 4.14 um esquema que faz o resumo de algumas possibilidades de fuga do CO₂.

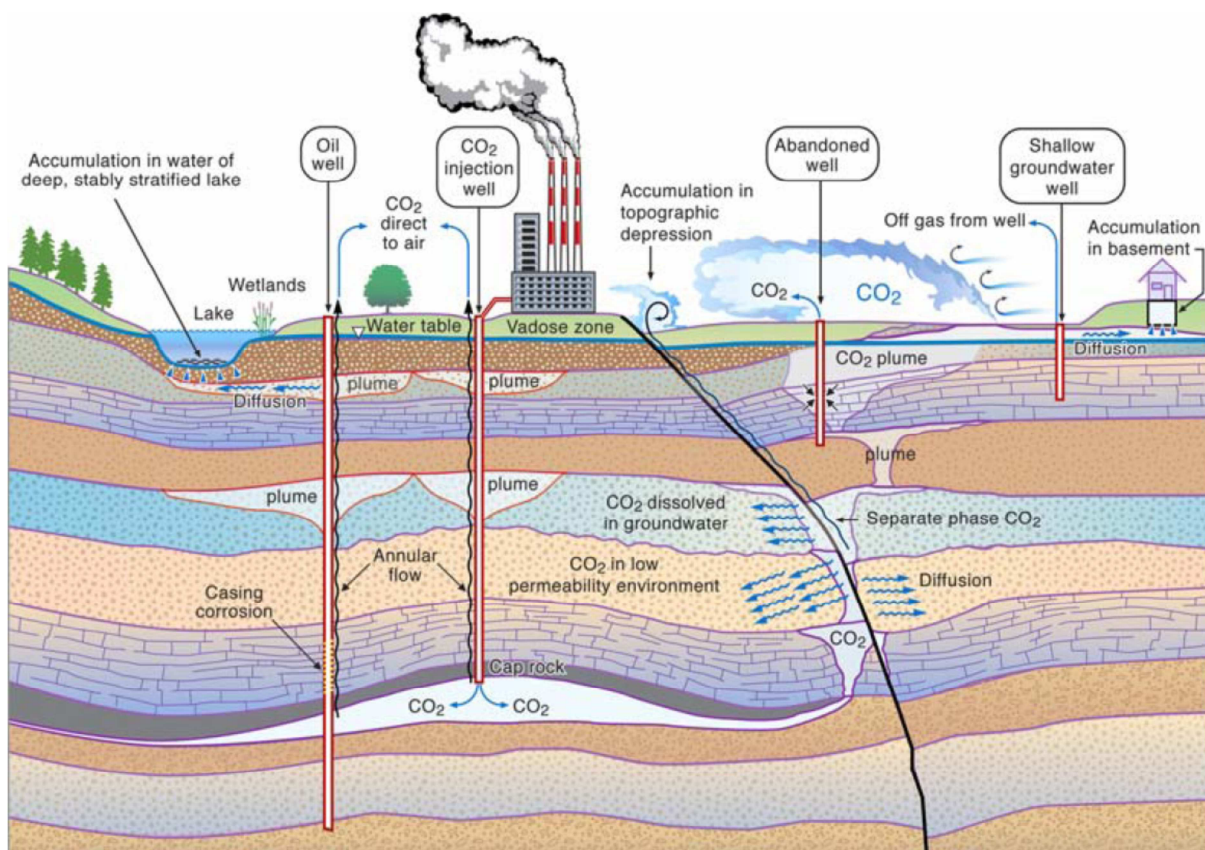


Figura 4.14 – Potenciais mecanismos de fuga (Adaptado de Benson, 2005)

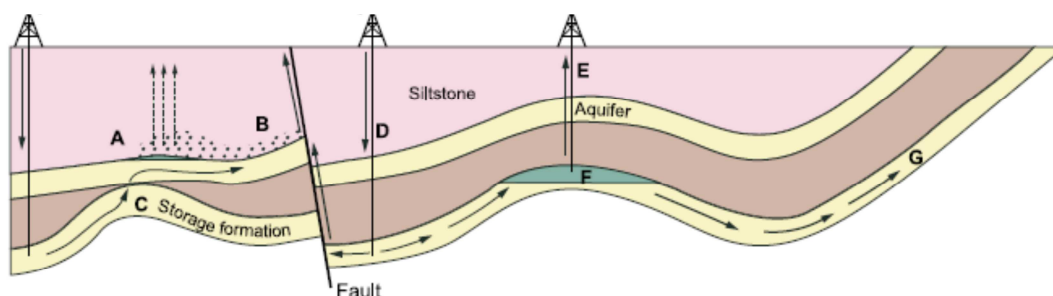
4.3.1. ARMAZENAMENTO EM JAZIDAS NÃO EXPLORADAS

A avaliação dos riscos associados ao armazenamento de CO₂ em jazidas de carvão profundas e nunca exploradas, requer a identificação dos processos de fugas subsuperficiais, da probabilidade de um derrame realmente acontecer, da taxa de escape do CO₂ ao longo do tempo, e das implicações a longo prazo para que haja um armazenamento seguro.

A verdadeira avaliação quantitativa da incerteza e dos riscos associados a este processo só pode ser alcançada se os parâmetros do reservatório e os processos físicos envolvidos forem utilizados para quantificar esses riscos. Lewis (2002, em Shi e Duracan, 2005) desenvolveu um estudo probabilístico de avaliação do risco, em que a quantificação dos riscos é feita pela selecção aleatória de parâmetros de entrada a partir de distribuições, seguida da análise dos resultados, da atribuição de um valor de risco e, finalmente, da elaboração de estatísticas para o perfil de risco. Esta abordagem é realizada aplicando o Método de Monte Carlo. É baseada na suposição de que as propriedades do reservatório são aleatórias e independentes umas das outras. Como tal não traduz a realidade, outras pesquisas têm sido feitas, nomeadamente pesquisas que consideram a relação entre parâmetros, a incerteza e variabilidade dos dados, as incertezas dos parâmetros do modelo, e as incertezas associadas aos cenários de risco consideradas.

No que toca aos mecanismos de fuga, sabe-se que o dióxido de carbono injectado em jazidas de carvão apenas pode escapar se estiver na fase livre, isto é, não adsorvido no carvão. Os vários mecanismos de escape do CO₂ do reservatório estão esquematicamente assinalados na Figura 4.15, e são os seguintes (Wo e Liang, 2005; Wo [et al.], 2005):

- percolação pelos estratos vizinhos ao estrato onde se procedeu à injecção, se esta for efectuada a pressões de tal forma elevadas (geralmente, em casos de carvões de baixa permeabilidade) que seja ultrapassada a pressão de capilaridade. O atravessamento do limite da formação de armazenamento acontece caso o sistema de fissuras naturais ou as fissuras induzidas pela hidrofracturação atinjam essa fronteira (Mecanismo A);
- escape através de falhas ou outros canais naturais que intersectem o filão de carvão (Mecanismo B);
- atravessamento do limite do filão, caso haja continuidade entre este e outro estrato com elevado poder de transporte (na figura trata-se de um aquífero) (Mecanismo C);
- dissolução do CO₂ na água graças à percolação natural, seguida do transporte da mistura para locais sem capacidade de aprisionamento físico, com a consequente fuga para a atmosfera ou oceano (Mecanismos F e G).



Potential Escape Mechanisms

A. CO ₂ gas pressure exceeds capillary pressure & passes through siltstone	B. Free CO ₂ leaks from A into upper aquifer up fault	C. CO ₂ escapes through 'gap' in cap rock into higher aquifer	D. Injected CO ₂ migrates up dip, increases reservoir pressure & permeability of fault	E. CO ₂ escapes via poorly plugged old abandoned well	F. Natural flow dissolves CO ₂ at CO ₂ / water interface & transports it out of closure	G. Dissolved CO ₂ escapes to atmosphere or ocean
----------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------

Remedial Measures

A. Extract & purify ground-water	B. Extract & purify ground-water	C. Remove CO ₂ & reinject elsewhere	D. Lower injection rates or pressures	E. Re-plug well with cement	F. Intercept & reinject CO ₂	G. Intercept & reinject CO ₂
-----------------------------------------	-----------------------------------------	-------------------------------------------------------	----------------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------------------	------------------------------------------------

Figura 4.15 – Mecanismos potenciais de fuga do CO₂ (Adaptado de IPCC, 2005)

Em geral, o CO₂ retido por adsorção na superfície do carvão permanecerá na jazida, mesmo sem rochas tampão, a menos que a pressão na jazida de carvão seja reduzida (por exemplo, através de mineração). Alterações na pressão e/ou na temperatura podem levar a mudanças no teor máximo de gás. Se a pressão cair acentuadamente, qualquer excesso de CO₂ pode desadsorver do carvão e fluir livremente através de um dos mecanismos descritos (IPCC, 2005).

Pelo que foi dito acima, é necessário garantir que depois do armazenamento o carvão nunca será minado. Em teoria, o CO₂ deverá, assim, permanecer nos depósitos de carvão para sempre. Conservativamente, o tempo de retenção do CO₂ injectado em jazidas de carvão profundas não exploradas é da ordem dos 10⁵ a 10⁶ anos (Gunter [et al.], 1998, em Shi e Duracan, 2005).

4.3.2. ARMAZENAMENTO EM MINAS ABANDONADAS

Uma mina de carvão quando utilizada como reservatório, pode ser encarada como uma galeria muito longa, com curvas, como mostra a Figura 4.16 (Piessens e Duser, 2003a). A capacidade de armazenagem é muito maior do que no caso de jazidas não exploradas. Tal facto deve-se, em parte, à grande superfície de contacto entre o carvão e o CO₂ que potencia o fenómeno de adsorção, mas principalmente, ao “volume de vazios” ser constituído pelo volume do maciço minado, e não apenas pelas macro e microporosidades como acontece nas jazidas não exploradas.

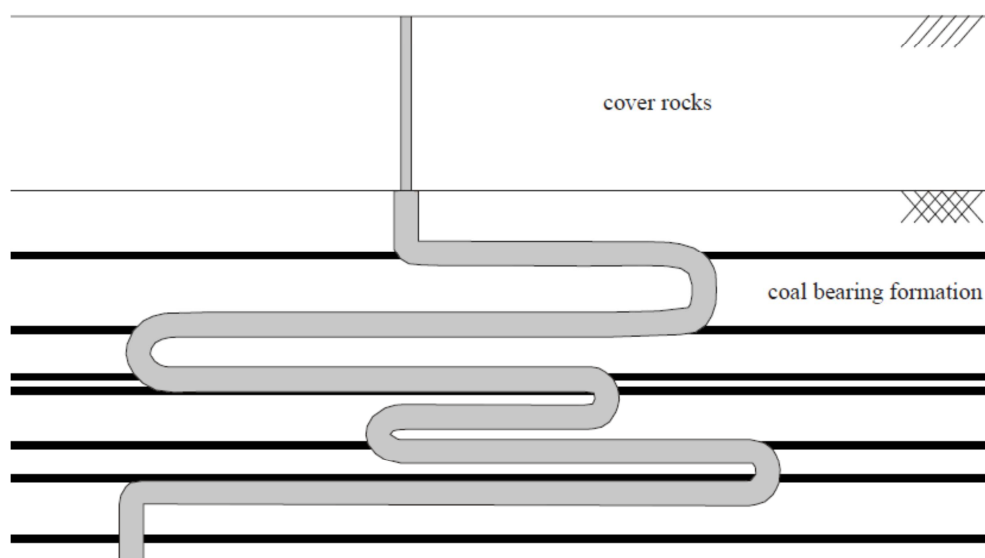


Figura 4.16 – Representação simplificada da geometria de uma mina (Adaptado de Piessens e Duser, 2003a)

Por outro lado, a complexa geometria de uma mina de carvão, pode também ser traduzida por um reservatório vertical selado superiormente, segundo uma idealização também dos mesmos autores – Figura 4.17.

Os reservatórios em minas de carvão diferem da maioria dos reservatórios geológicos, como aquíferos e jazidas de petróleo, por diversas razões. Os reservatórios clássicos são comumente estruturas planas e horizontais, enquanto que as minas são irregulares e têm grandes desenvolvimentos em altura. Além disso, a permeabilidade deste tipo de reservatório, mesmo que totalmente colapsado, é muito alta quando comparada com o estado de pré-mineração. Estima-se que a malha de galerias tenha uma

permeabilidade de aproximadamente 1000 darcy, ou mais (von Tongeren e Laenen, 2001). Caso se verifique que há zonas da mina que não têm condições de impermeabilidade e resistência às pressões de injeção, pode-se proceder ao tamponamento dos túneis ou poços que dêem acesso a essas zonas.

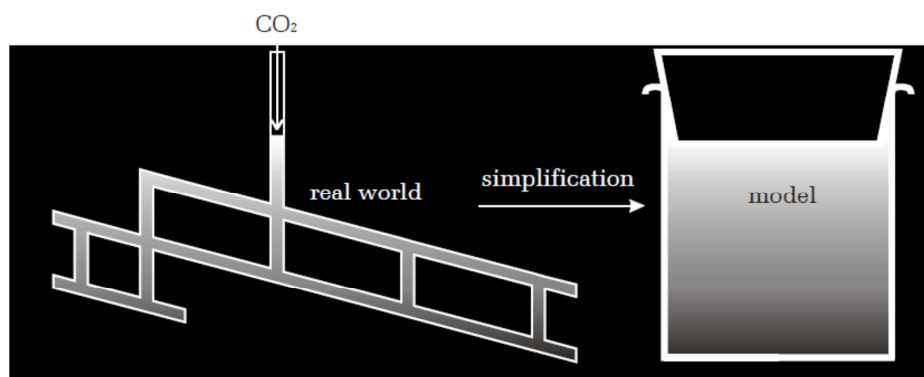


Figura 4.17 – Representação esquemática da geometria de uma mina: Realidade vs Modelo (Adaptado de Piessens e Dusar, 2003b)

Os modos de sequestro são os típicos. Numa mina de carvão o CO₂ pode estar armazenado nos vazios, em solução na água presente na mina, ou adsorvido na matriz do carvão (Figura 4.18). Contudo, as minas de carvão adequadas ao sequestro de CO₂ não devem estar inundadas, tal como se referiu no ponto 4.2.3. Assim, ou se encontra uma mina em que após o seu encerramento não se verificou entrada de água (bons estratos de selagem) ou, o que será o caso mais provável, terá que se colocar o CO₂ sob elevadas pressões. Refira-se que na primeira situação, a pressão inicial desse tipo de reservatórios será baixa (próxima da atmosférica), o que significa que o estado de pressões inicial está em grande desequilíbrio com o gradiente hidrostático. Na segunda situação, é necessário garantir que os estratos de selagem, apesar de se deformarem devido à pressurização da cavidade, deverão ser capazes de resistir a essa acção, sem que se abram fissuras ou haja deslizamentos ao longo de falhas existentes.

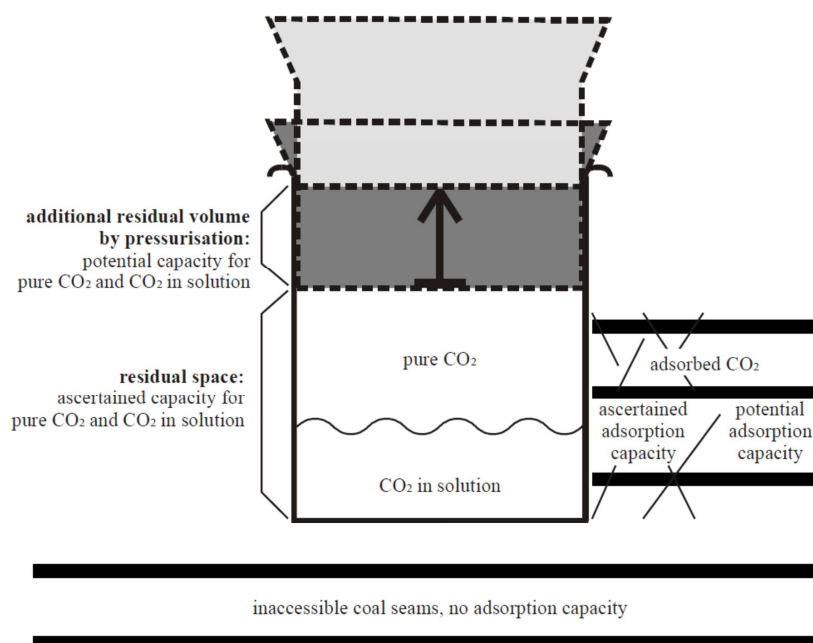


Figura 4.18 – Representação esquemática dos três modos de armazenamento de CO₂ numa mina de carvão (Adaptado de Piessens e Dusar, 2003a)

Piessens e Dusar (2003b), estudaram o comportamento do CO₂ depois de injectado numa mina abandonada, e resumiram as suas conclusões esquematicamente, como mostra a Figura 4.19. Consideraram o modelo já apresentado de reservatório vertical, e assumiram nas suas simulações que a permeabilidade do reservatório é muito elevada, e que a selagem do topo e da base são perfeitas, ocorrendo inundação apenas no pior cenário – Figura 4.19 (d) e (e).

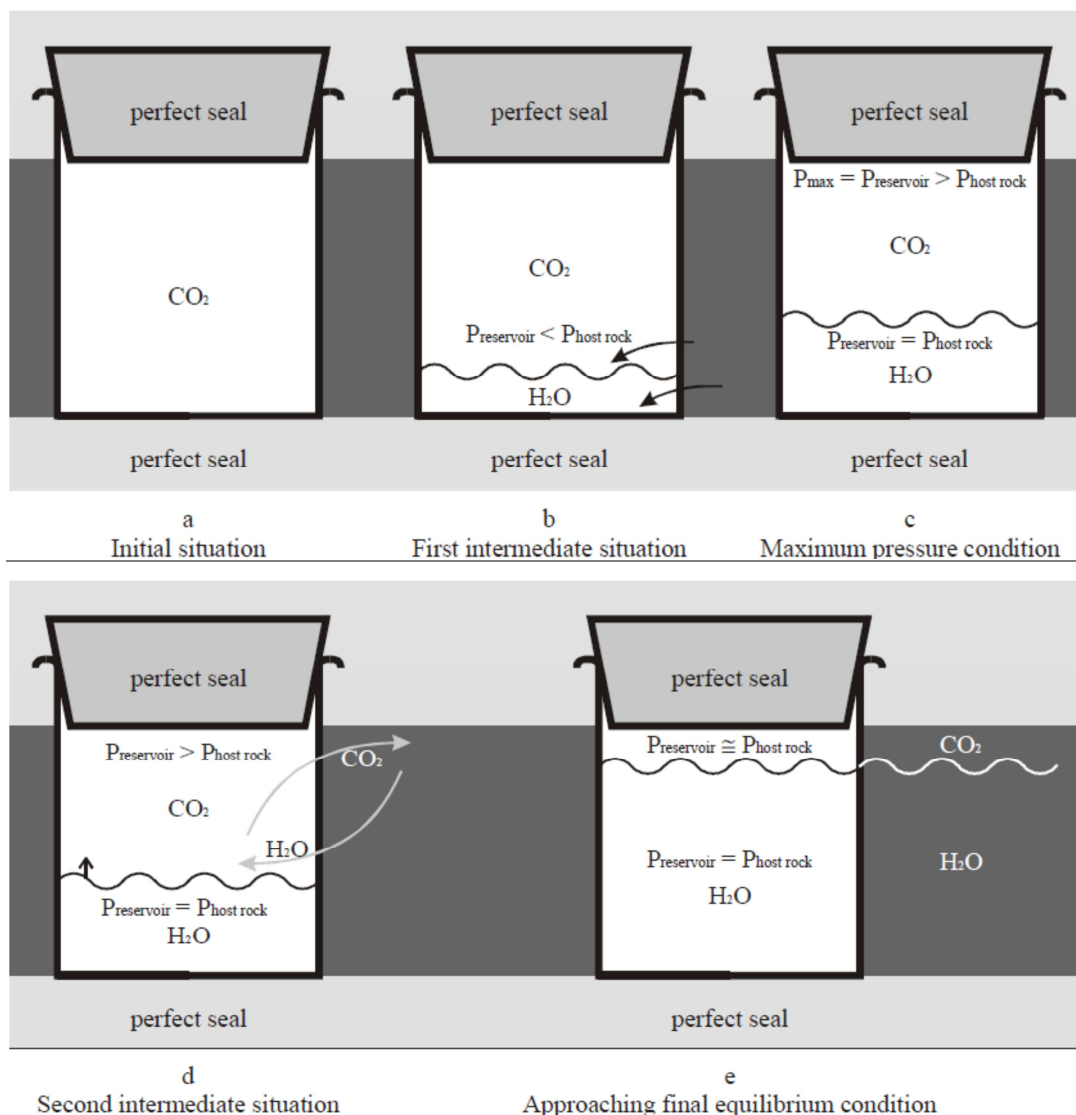


Figura 4.19 – Evolução dos processos de transferência de CO₂ e água entre a mina e o maciço envolvente (Adaptado de Piessens e Dusar, 2003b)

Na situação inicial (Figura 4.19 (a)), a mina está seca e todo o espaço está preenchido por CO₂ a elevadas pressões. Devido à diferença de densidades entre o CO₂ e a H₂O, apesar de perto da zona de injeção a pressão de CO₂ ser superior à hidrostática, com o aumento da profundidade a pressão da H₂O pode ultrapassar a do CO₂, pelo que haverá entrada de água da formação para o reservatório (Figura 4.19 (b)). Ainda assim, este processo deverá ser lento, uma vez que as minas de carvão para chegarem a ser consideradas nesta fase de análise de risco, já deverão ter sido verificadas como rodeadas por estratos com alguma impermeabilidade. O aumento progressivo do nível de água no reservatório irá comprimir o CO₂, até ser atingida a pressão máxima, no topo (Figura 4.19 (c)). Um reservatório segu-

ro deve resistir às pressões nesta fase, as quais podem ser significativamente maiores que a pressão inicial das cavidades (~ 130 % da pressão hidrostática). Reservatórios que permitam fugas a pressões mais baixas que as hidrostáticas, não são, por esta razão, adequados (Piessens e Dusar, 2003b).

A modelação de uma mina por um reservatório vertical permite, então, prever as condições de pressão máxima para uma dada situação inicial, ou calcular o máximo de CO₂ que pode ser injectado, para determinada pressão máxima do reservatório permitida (limitada pelas condições de selagem superiores). A condição de pressão máxima não é uma condição de equilíbrio, uma vez que a pressão do reservatório é maior que a pressão hidrostática no maciço envolvente. O CO₂ irá, assim, escapar do reservatório, e migrar pelas paredes para a formação (Figura 4.19 (d)), bastante fracturadas devido aos trabalhos anteriores lá decorridos. A longo prazo, a mina ficará praticamente inundada pois a saída de CO₂ permite a entrada de água (Figura 19 (e)). Esta situação não contradiz os termos do armazenamento, dado que o CO₂ ficará preso pela rocha de selagem superior, a qual deve cumprir o requisito de estanquidade. Pelo que já foi dito, é, no entanto, mais perigoso que o CO₂ esteja em solução. Sugere-se que o nível mais elevado da mina esteja a 500 m de profundidade.

Ainda os mesmos autores, referem como regra de ouro que, em minas de carvão o CO₂ é mais denso a profundidades superficiais do que em níveis mais profundos.

4.3.3. POÇOS

A existência de poços de bombagem ou de injeção de fluidos representa uma grande fonte de possíveis problemas de escape de CO₂. Os poços são infra-estruturas lineares que fazem a ligação entre os reservatórios subterrâneos e a superfície, atravessando todos os estratos do maciço, mesmo aqueles mais impermeáveis. Fica assim criado um eventual caminho para o escoamento de CO₂. A camada de selagem do poço, as paredes do poço, e a zona anelar de interface entre as paredes, a primeira camada de argamassa de cimento e o maciço envolvente, constituem os principais elementos que devem ser estudados.

Na presença de água, o CO₂ transforma-se em ácido carbónico, o que pode afectar a integridade do cimento das paredes do poço, ou mesmo da primeira camada de cimento que se encontra entre as paredes propriamente ditas e o maciço. A Figura 4.20 mostra o aspecto de um provete de cimento intacto e de outro em que o ácido reagiu com o cimento.

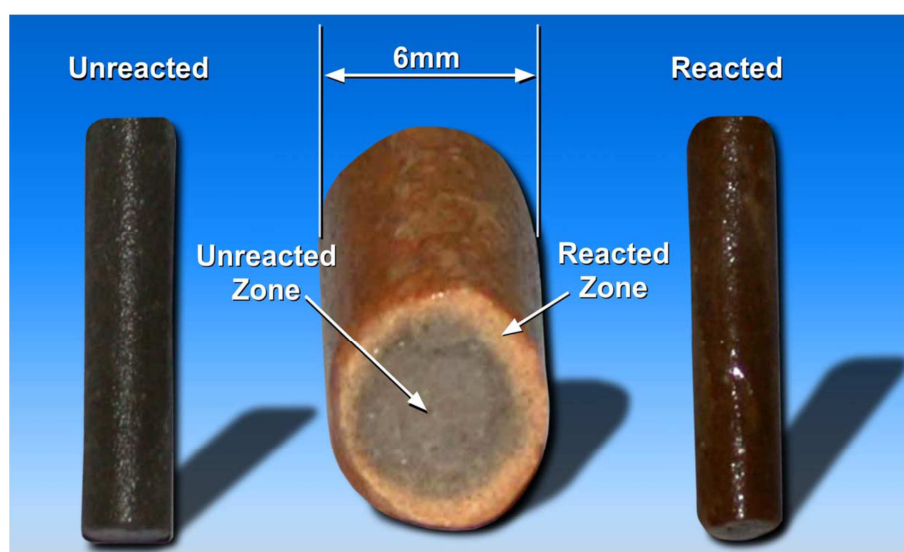


Figura 4.20 – Efeito do CO₂ no cimento (Celia, [et al.], 2006)

A resistência de uma camada do cimento pode ser, então, afectada, mas esta impede que a degradação se propague. Deve ser considerada para a parede uma espessura extra, e a junção de aditivos ao cimento que evitem esta degradação. Ainda assim, mais metodologias necessitam de ser estudadas, uma vez que a durabilidade dos furos continua a ser de apenas algumas décadas (IEA, 2009).

A Figura 4.21 mostra potenciais caminhos de fuga de CO₂ ao longo de poços de injeção ou bombagem de CO₂. Uma vez que o poço está tapado superiormente, significa que ele foi já abandonado. No entanto, o tipo de mecanismos de escape ao longo das paredes é semelhante ao de poços ainda em funcionamento, caso eles apresentem patologias localizadas. Em (a) foca-se o escoamento pela interface do revestimento do poço e da camada de cimento no tardo do revestimento. Uma vez que ambos os materiais são muito permeáveis, o escoamento é bastante direccionado no sentido vertical. Em (b), verifica-se um mecanismo de fuga semelhante ao de (a), mas entre o revestimento e o elemento de cimento que faz o fecho do furo. No pormenor (c) é possível visualizar o mecanismo de percolação do CO₂ através do cimento de fecho. Em (d) e (e) é representado o fluxo de atravessamento do revestimento e da camada de cimento no tardo deste. Por fim, em (f), encontra-se esquematizada mais uma forma de escoamento, desta vez entre o cimento e os estratos envolventes do poço.

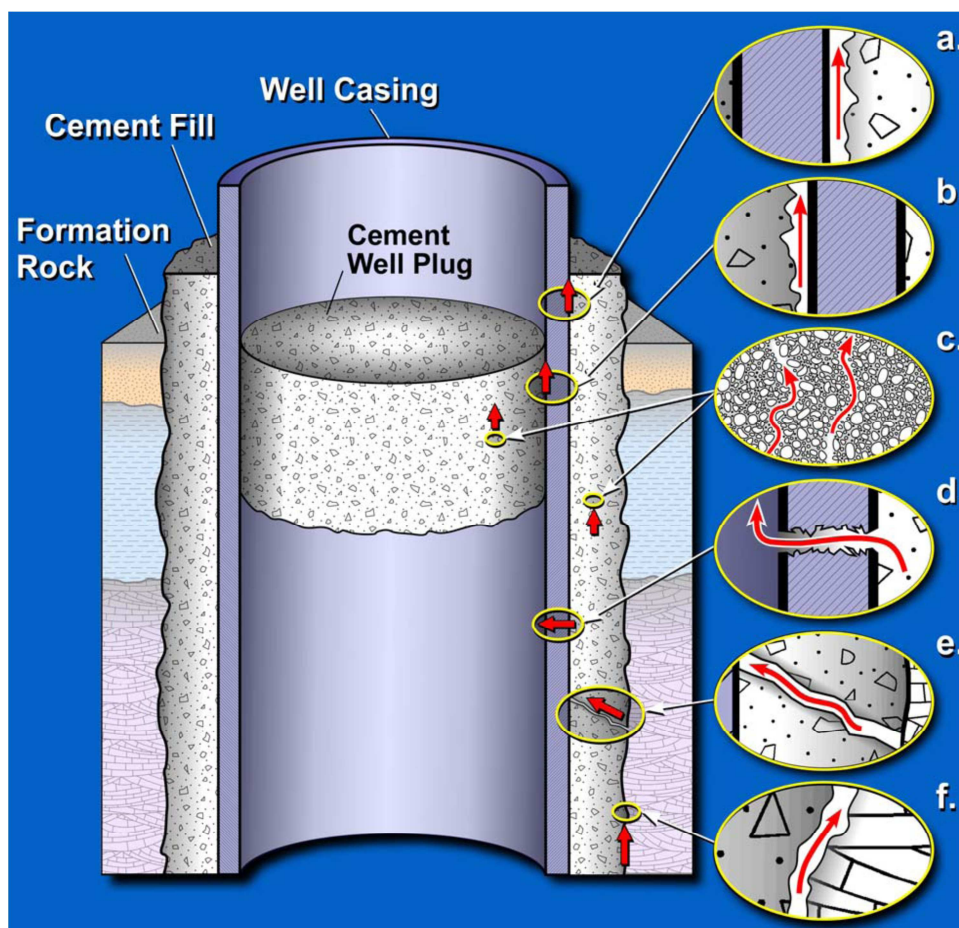


Figura 4.21 – Potenciais caminhos de fuga ao longo de poços (Gasda [et al.], 2004 em Celia, [et al.], 2006)

Na Figura 4.22 mostra-se, a uma maior escala, como é que alguns dos mecanismos referidos influenciam a percolação do CO₂ ao longo do maciço, quando se faz a injeção nas proximidades de um poço, principalmente, se este estiver deteriorado.

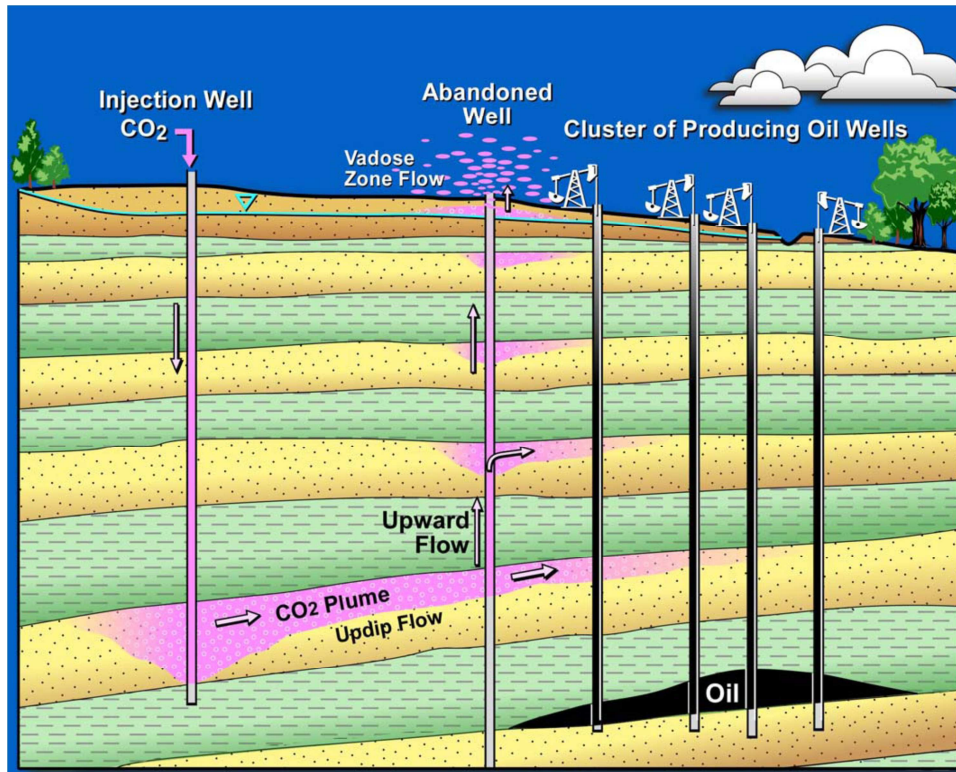


Figura 4.22 – Migração e caminhos de fuga potenciais do CO₂ (Celia, [et al.], 2006)

Na Figura 4.23 apresenta-se uma sugestão de metodologia global que pode ser adoptada para abordar as questões relativas à integridade a longo prazo do poço. Seguem-se algumas considerações acerca de uma metodologia para abordagem do risco, modelação e monitorização da integridade dos poços.

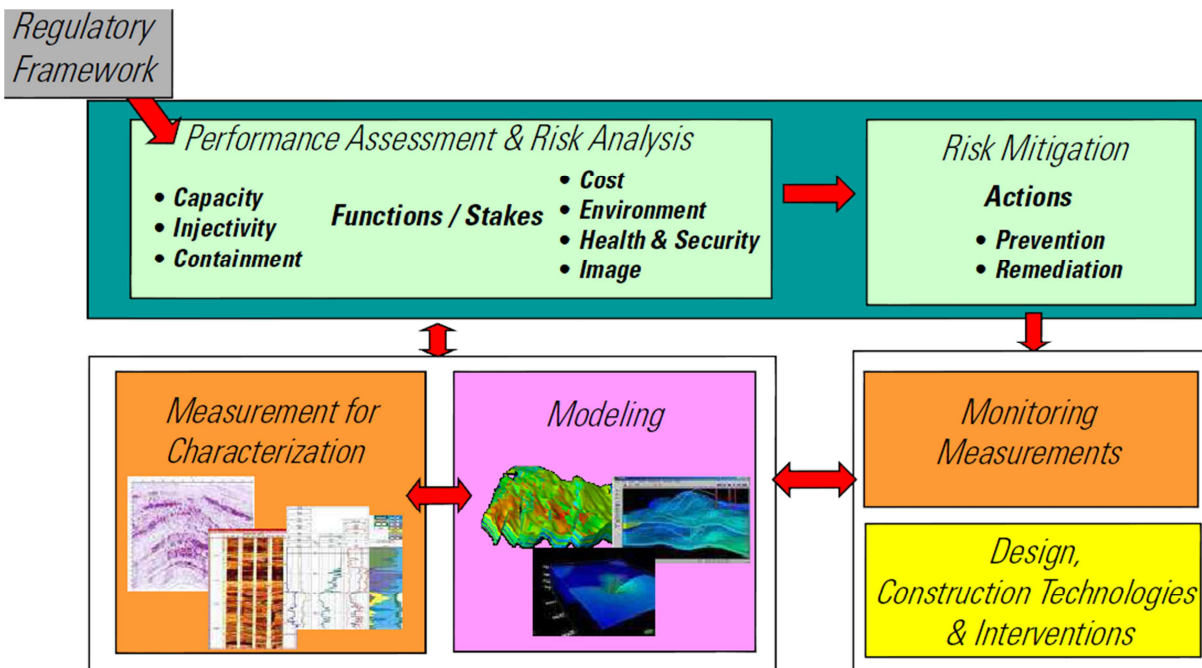


Figura 4.23 – Metodologia global de análise da integridade do poço (Adaptado de Desroches, 2009)

a) Análise da *Performance* e do Risco

A análise da *performance* e do risco associados aos poços requer o estudo dos vários passos ilustrados na Figura 4.24. A primeira tarefa consiste em identificar todas as funções (capacidade de armazenamento, injectividade, etc.) que se espera do sistema, bem como todas as componentes (execução dos poços, diferentes estratos do maciço, instalações à superfície) necessárias para atingir essas funções. A segunda tarefa consiste em identificar todos os processos (degradação do material, produção interna, tensões exteriores, etc.) que possam comprometer a integridade do poço e, consequentemente, o seu sentido funcional. Através dos processos identificados, são construídos possíveis cenários de fuga. Para cada cenário, usam-se modelos de escoamento e de degradação para estimar taxas de escape em função do tempo, com as incertezas associadas. Estes modelos de fluxo fazem uso de condições fronteira dadas pela simulação de um reservatório de CO₂. A modelação de parâmetros como os índices de corrosão e a degradação do cimento deve ser calibrada por testes laboratoriais. A última tarefa é a classificação do risco e a avaliação da *performance*. Os riscos são identificados em relação aos cenários de fuga estudados, e são categorizados segundo o seu nível crítico (conjugação da probabilidade e da gravidade). A estimativa das taxas de fuga através de modelos quantitativos permite que se associe o risco à rotura de um componente específico, por exemplo, através de análises de sensibilidade (Gerard [et al.], 2006).

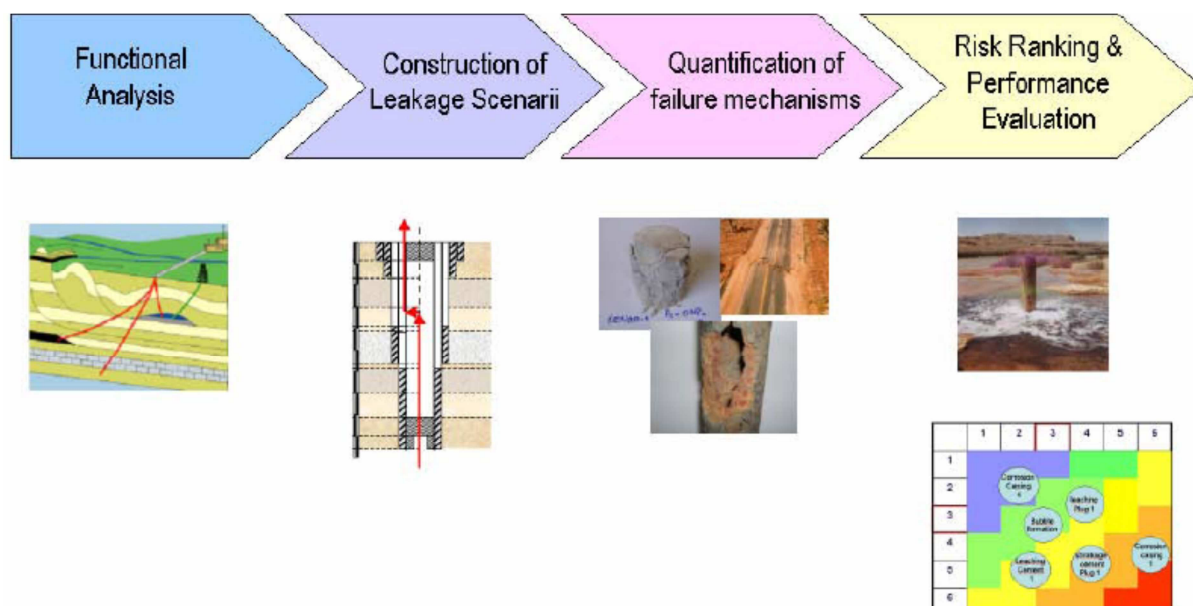


Figura 4.24 – Análise da *performance* e do risco (Gerard [et al.], 2006)

b) Modelação

Como referido no parágrafo anterior, os modelos quantitativos são de grande importância para estimar correctamente quão críticos são os riscos em relação ao tempo, e para relacionar os riscos com uma mudança nas propriedades dos componentes que afectam o transporte do CO₂ ao longo do maciço.

Há dois tipos de modelos de alteração correntemente em uso. O primeiro tipo de modelo foca a qualidade das interfaces, permitindo a previsão de ocorrência de fracturas no cimento devido a variações de pressão e temperatura experienciadas pelo sistema. A computação tem em conta as propriedades mecânicas da formação, do revestimento e do cimento. O segundo tipo de modelo trata da evolução das propriedades do cimento e do revestimento, sob a agressão do CO₂. A deterioração das componentes do poço, por ataque químico do cimento ou corrosão do revestimento, podem ser

modeladas para longos períodos, com estimativas de mudanças nas correspondentes propriedades, como porosidade e permeabilidade. Um modelo hidrodinâmico é depois utilizado para simular o escoamento através dos vários elementos do furo, para cada cenário de migração do CO₂.

c) Caracterização e Monitorização

Uma vez definidos os riscos e cenários críticos, a caracterização refinada do poço é usada para melhorar a exactidão da previsão, e, assim, fortalecer a estratégia de mitigação do risco. Além disso, durante a vida útil do empreendimento, a monitorização é usada para avaliar regularmente a *performance* do sistema.

A estratégia óptima de monitorização é obtida através das análises efectuadas em a) e b). Se possível, os sensores devem ser colocados nas localizações críticas para que se detecte o mais cedo possível a rotura de qualquer componente ou rotas de fugas, antes que algum dano irreversível possa acontecer (Gerard [et al.], 2006).

4.4. PREVENÇÃO DO RISCO POR MONITORIZAÇÃO

Para que os riscos sejam o mais controlados possível, deve ser feita a monitorização dos processos (Figura 4.25), isto é, devem ser feitas medições de determinadas grandezas que se saiba que comportamento devem ter, e, posteriormente, deve ser verificado se elas estão a ter valores de acordo com o previsto. A base de comparação é, geralmente, baseada no resultado das modelações efectuadas em fase de projecto e de análise de risco. O modelo poderá ser actualizado depois da interpretação cuidada de um conjunto de resultados observados, de forma a que numa comparação seguinte a base de comparação seja mais realista.

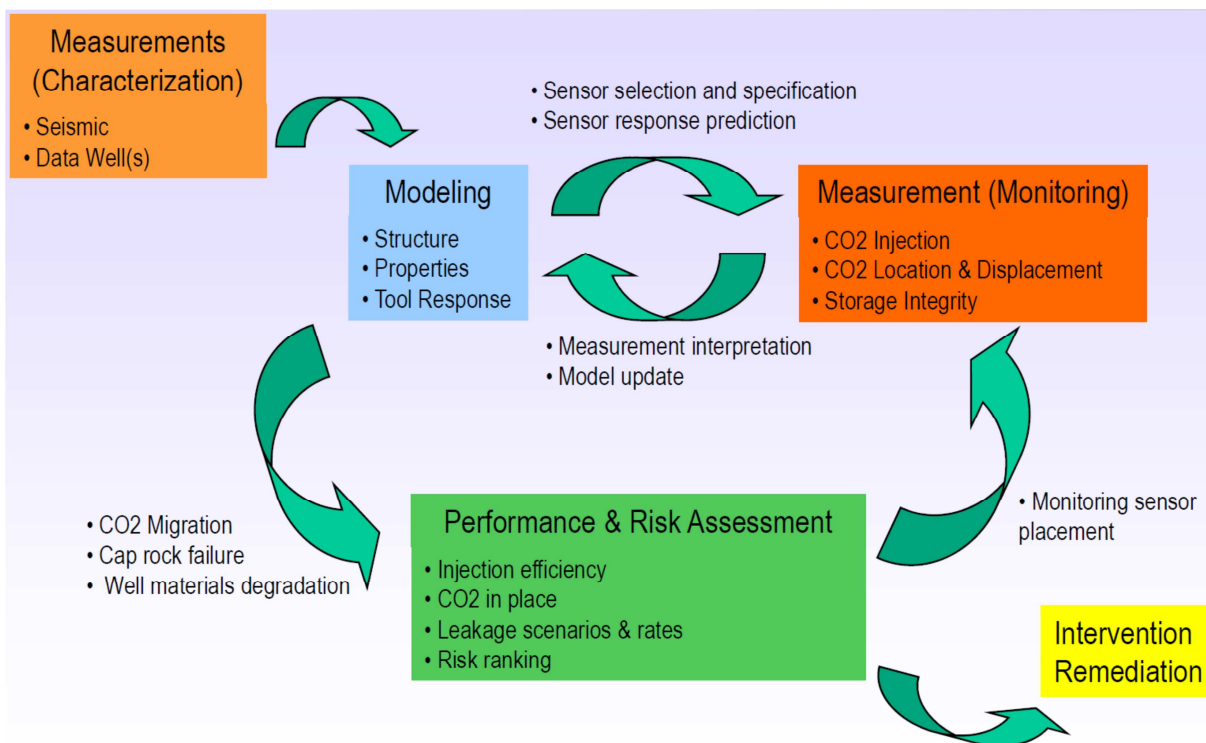


Figura 4.25 – Monitorização, um processo dinâmico (Adaptado de Duguid [et al.], 2007)

Concretizando um pouco mais, a monitorização é realizada com vários propósitos, tais como (IPCC, 2005):

- garantir e documentar os volumes efectivamente injectados nos poços, especificamente para monitorizar as condições do poço de injecção e medir as taxas de injecção, bem como as pressões no topo do poço e na formação;
- verificar a quantidade de CO₂ injectado que foi armazenado pelos diferentes mecanismos;
- otimizar a eficiência do projecto de armazenamento, através do conhecimento da capacidade do reservatório, das pressões de injecção mais adequadas e da necessidade de furação de novos poços;
- demonstrar, com as técnicas adequadas, que o CO₂ continua contido nas formações pretendidas;
- detectar fugas e possibilitar um alerta atempado dessa ocorrência, para que estas sejam remediadas por medidas de mitigação;
- conhecer a integridade de poços que estejam a ser utilizados ou que estejam abandonados;
- calibrar e confirmar modelos de determinação da *performance*;
- detectar microsismicidade associada a projectos de armazenamento.

Antes do armazenamento ser efectivamente realizado é necessário fazer medições dos parâmetros que posteriormente se pretende controlar e proceder à caracterização do local, de forma a que se conheça a situação sem armazenamento, para ser usada em futuras comparações. É conveniente fazer várias campanhas de ensaios *in situ*, ao longo de diferentes estações do ano, uma vez que algumas propriedades apresentam uma variabilidade natural (temperatura do maciço, concentrações de diferentes substâncias na água). Esta necessidade é particularmente sentida quando são usados sensores remotos, por exemplo, sísmicos, onde a identificação da saturação dos fluidos em CO₂ é baseada em análises comparativas. A monitorização da situação inicial é também um pré-requisito para análises geoquímicas. Adicionalmente, a determinação da situação padrão para fluxos de CO₂ dos ciclos naturais do CO₂, é útil para distinguir os fluxos naturais de derrames potencialmente associados ao armazenamento.

4.4.1 TECNOLOGIAS DE MONITORIZAÇÃO DE TAXAS DE INJEÇÃO E PRESSÕES

As medições das taxas de injecção de CO₂ constituem uma prática corrente nos campos de petróleo, e os instrumentos para este fim encontram-se disponíveis para comercialização. As medições são feitas por sondas na cabeça do poço de injecção ou nas proximidades do tubo de injecção. A precisão das medições depende de uma série de factores. Wright e Majek (1998), afirmam que a precisão da estimativa da densidade é muito importante. Pequenas mudanças na temperatura, pressão e composição podem ter grandes efeitos sobre a densidade. Os mesmos investigadores desenvolveram um sistema altamente preciso, de avaliação do fluxo de CO₂ num campo de petróleo, através da combinação de pressão, temperatura e medições de pressão diferencial de cromatografia gasosa.

As medições da pressão de injecção na superfície e na formação também são usualmente realizadas. Os manómetros estão instalados na maioria dos poços de injecção através de orifícios na superfície da tubagem, perto do topo. As medições da pressão no poço são rotineiras, mas são utilizados para testes de injecção no poço ou em circunstâncias especiais nas quais as medições de superfície não fornecem informações fiáveis sobre a pressão no poço. Uma grande variedade de sensores de pressão estão disponíveis e são adequados para monitorizar as pressões na cabeça do poço ou na formação. Os dados estão disponíveis continuamente e geralmente são transmitidos para uma central. Os manómetros de superfície estão muitas vezes ligados a válvulas *shut-off* que têm a função de parar ou reduzir a pressão de injecção se um determinado limite de segurança for ultrapassado ou se houver uma queda na

pressão como resultado de um vazamento. Com efeito, as pressões de superfície podem ser usadas para garantir que as pressões no poço não excedem o limite de pressão de rotura do reservatório. Os relativamente recentes sensores de pressão e temperatura de fibra óptica estão disponíveis comercialmente. Cabos de fibra óptica são colocados dentro dos poços e ligados aos sensores, o que permite obter, em tempo real, o resultado das medições de pressão e de temperatura da formação. Estes novos sistemas devem fornecer resultados mais confiáveis, bem como um melhor controlo do furo.

O estado actual da tecnologia é mais que suficiente para satisfazer as necessidades de monitorização das taxas de injeção, e das pressões da formação e do topo do furo. Combinados com medições de temperatura, os dados obtidos fornecerão informações sobre o estado do CO₂ (supercrítico, líquido ou gasoso) e valores precisos da quantidade de CO₂ injectado. Estas informações poderão ser utilizadas na verificação e possível actualização do modelo adoptado.

4.4.2 TECNOLOGIAS DE MONITORIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO SUBTERRÂNEA DO CO₂

A forma como o CO₂ se distribui e desloca subterraneamente pode ser monitorizada de várias formas. O Quadro 4.1 sumariza várias técnicas e a forma como cada uma delas pode ser aplicada a projectos de armazenamento de CO₂. A aplicabilidade e sensibilidade são, de alguma forma, diferentes de local para local, de reservatório para reservatório.

4.4.3 TECNOLOGIAS DE MONITORIZAÇÃO DA INTEGRIDADE DOS POÇOS DE INJEÇÃO DO CO₂

Os *logs* de integridade do cimento são usados para determinar a qualidade da ligação com a formação ou com o revestimento, e a continuidade do cimento existente no tardoz do revestimento. Eles podem ajudar a detectar a deterioração da zona cimentada do poço e podem ainda indicar qualquer interacção química entre os fluidos com teor ácido presentes entre a formação e o cimento. A determinação inicial de um *log* de integridade do cimento pode indicar problemas de ligação do cimento e até a ausência de cimento, devidos apenas a má execução.

Este teste é realizado com um dispositivo semelhante ao da Figura 4. 26, que emite e recebe ondas ultra-sónicas. Conforme o material em que se deu a reflexão, a onda terá diferentes comprimentos de onda, o que se traduz em *logs* distintos.

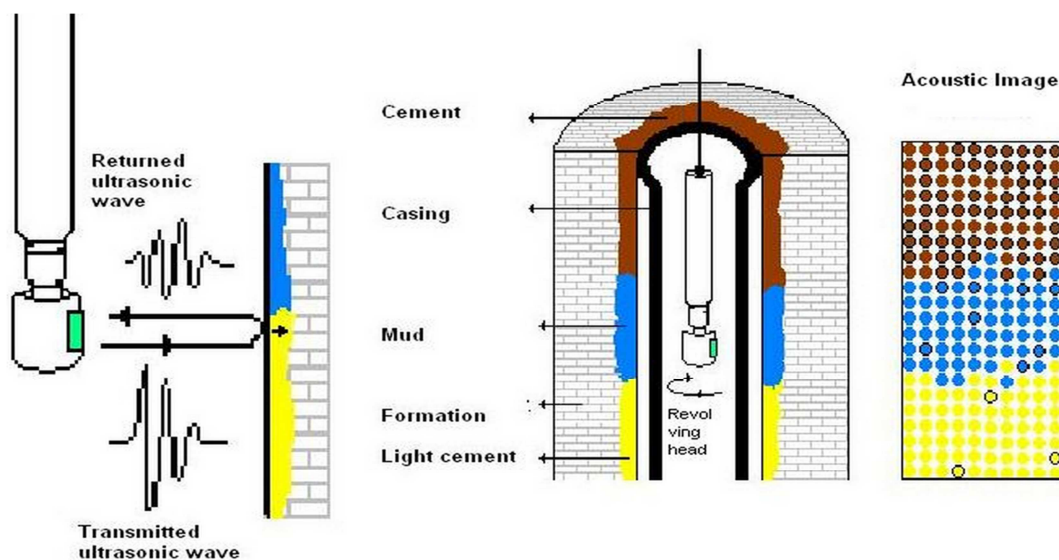


Figura 4.26 – Teste de integridade do poço (Bridge7, 2010)

Quadro 4.1 – Técnicas de monitorização da distribuição subterrânea do CO₂

Measurement technique	Measurement parameters	Example applications
Introduced and natural tracers	Travel time Partitioning of CO ₂ into brine or oil Identification sources of CO ₂	Tracing movement of CO ₂ in the storage formation Quantifying solubility trapping Tracing leakage
Water composition	CO ₂ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ Major ions Trace elements Salinity	Quantifying solubility and mineral trapping Quantifying CO ₂ -water-rock interactions Detecting leakage into shallow groundwater aquifers
Subsurface pressure	Formation pressure Annulus pressure Groundwater aquifer pressure	Control of formation pressure below fracture gradient Wellbore and injection tubing condition Leakage out of the storage formation
Well logs	Brine salinity Sonic velocity CO ₂ saturation	Tracking CO ₂ movement in and above storage formation Tracking migration of brine into shallow aquifers Calibrating seismic velocities for 3D seismic surveys
Time-lapse 3D seismic imaging	P and S wave velocity Reflection horizons Seismic amplitude attenuation	Tracking CO ₂ movement in and above storage formation
Vertical seismic profiling and crosswell seismic imaging	P and S wave velocity Reflection horizons Seismic amplitude attenuation	Detecting detailed distribution of CO ₂ in the storage formation Detection leakage through faults and fractures
Passive seismic monitoring	Location, magnitude and source characteristics of seismic events	Development of microfractures in formation or caprock CO ₂ migration pathways
Electrical and electromagnetic techniques	Formation conductivity Electromagnetic induction	Tracking movement of CO ₂ in and above the storage formation Detecting migration of brine into shallow aquifers
Time-lapse gravity measurements	Density changes caused by fluid displacement	Detect CO ₂ movement in or above storage formation CO ₂ mass balance in the subsurface
Land surface deformation	Tilt Vertical and horizontal displacement using interferometry and GPS	Detect geomechanical effects on storage formation and caprock Locate CO ₂ migration pathways
Visible and infrared imaging from satellite or planes	Hyperspectral imaging of land surface	Detect vegetative stress
CO ₂ land surface flux monitoring using flux chambers or eddy covariance	CO ₂ fluxes between the land surface and atmosphere	Detect, locate and quantify CO ₂ releases
Soil gas sampling	Soil gas composition Isotopic analysis of CO ₂	Detect elevated levels of CO ₂ Identify source of elevated soil gas CO ₂ Evaluate ecosystem impacts

Antes da conversão de um poço para outros usos (injecção de CO₂), ou antes de se iniciar a injecção num poço novo, o poço é geralmente submetido a testes que avaliem a sua integridade quando sob pressão. O poço é selado inferior e superiormente (ou em troços de análise mais curtos), é pressurizado, e é medida a capacidade que ele tem em resistir às pressões. Em geral, particularmente *onshore*, o poço será abandonado se o teste der maus resultados, e outro poço será furado, tentando-se evitar situações de remediação de um poço com defeito.

A injecção é efectuada através de um tubo que é introduzido no poço, ficando a extremidade localizada acima da zona perfurada ou das cavidades do poço. O *packer* é accionado de forma que se garanta que o fluido injectado atinge a zona pretendida. A pressão no espaço anelar entre o revestimento e o tubo de injecção pode ser monitorizada para garantir que o *packer* está a funcionar correctamente, e que o revestimento e o tubo de injecção não estão a ser destruídos. Alterações na pressão ou composição do gás presente no espaço anelar serão sinal de alerta.

Como acima referido, a pressão de injecção é cuidadosamente monitorizada para garantir que não há problemas. Um rápido aumento da pressão poderia indicar problemas com o poço, embora a

interpretação de entidades com experiência na matéria sugira que seja mais provável que tal modificação se deva a perda de injectividade do reservatório.

Logs de temperatura e são também frequentemente efectuados como rotinas para a detecção de roturas do poço em projectos de armazenamento de gás natural. Mudanças repentinas na temperatura ao longo do comprimento do poço são indicativas de fugas. Pretende-se aplicar o mesmo conceito nos casos de injecção de CO₂ (Lippmann e Benson, 2003).

4.5. METODOLOGIAS DE ANÁLISE E DE GESTÃO DO RISCO

O objectivo de uma avaliação de risco consiste em quantificar a probabilidade de prejuízo (ou perda), e apresentar os resultados num formato que auxilie os tomadores de decisões, que devem agir no sentido de tolerar, mitigar ou eliminar os danos potenciais. O objectivo da gestão do risco é estabelecer o significado prático dos riscos avaliados, comparar os custos de redução destes riscos com os benefícios obtidos, avaliar os danos para os bens sociais derivados da sujeição a novos riscos e estabelecer políticas e processos institucionais de redução de riscos (Price [et al.], 2007).

As estimativas do risco em projectos geotécnicos subterrâneos, como minas, túneis e obras de armazenagem, incluem equações com diversas variáveis aleatórias. Soluções analíticas para estes problemas podem ser muito complexas, podendo ser estabelecidas soluções aproximadas com base no Método Monte Carlo (ITA, 2004; Longo, 2006). Trata-se de um procedimento de modelação numérica que utiliza números aleatórios para simular os processos em estudo. No uso do Método Monte Carlo, um evento específico é repetido numerosas vezes, substituindo as variáveis por dados gerados aleatoriamente de forma a obter resultados de tipo estatístico.

Outras metodologias de Análise e de Gestão do Risco e suas aplicações em Geomecânica têm sido realizadas por vários autores, de que se realçam as publicações de Baecher (2003), Caldeira (2005), Longo (2006) e Sousa (2010). Na área da engenharia subterrânea é de sublinhar o facto de que a aplicação destas técnicas não está ainda totalmente desenvolvida. Aplicações exaustivas das metodologias FMEA, FMECA, ETA, FTA e também de Redes Bayesianas têm sido limitadas por falta de dados que definam as probabilidades de acidentes em função das metodologias de escavação e (ou) de execução, como refere a associação internacional ITA (2004), nas linhas guia para a gestão de risco em obras subterrâneas.

A metodologia FMEA (Failure Modes and Effects Analysis) considera que a análise dos modos e dos efeitos de acidentes constitui uma metodologia analítica e iterativa, descritiva e qualitativa, que promove um raciocínio sistemático lógico como meio de melhorar a compreensão das fontes de risco e a fundamentação das decisões sobre a segurança de sistemas geomecânicos complexos como os que resultam da injecção do CO₂ no carvão. Procura assegurar que qualquer acidente seja considerado e estudado e o que fazer para mitigar a sua ocorrência (Longo, 2006). Um diagrama das fases de uma análise FMEA é indicado na Figura 4.27.

A análise FMECA (Failure Modes, Effects and Critically Analysis) consiste numa metodologia do tipo qualitativo que permite destacar os modos de acidentes (roturas) que podem comprometer a funcionalidade do sistema ou assumir o papel de eventos iniciadores de sequências de acidentes graves. O objectivo destas análises consiste em determinar de modo sistemático todos os possíveis acidentes nas suas componentes, em avaliar as consequências possíveis e em classificá-las de acordo com um grau de perigosidade (Caldeira, 2005; Longo, 2006).

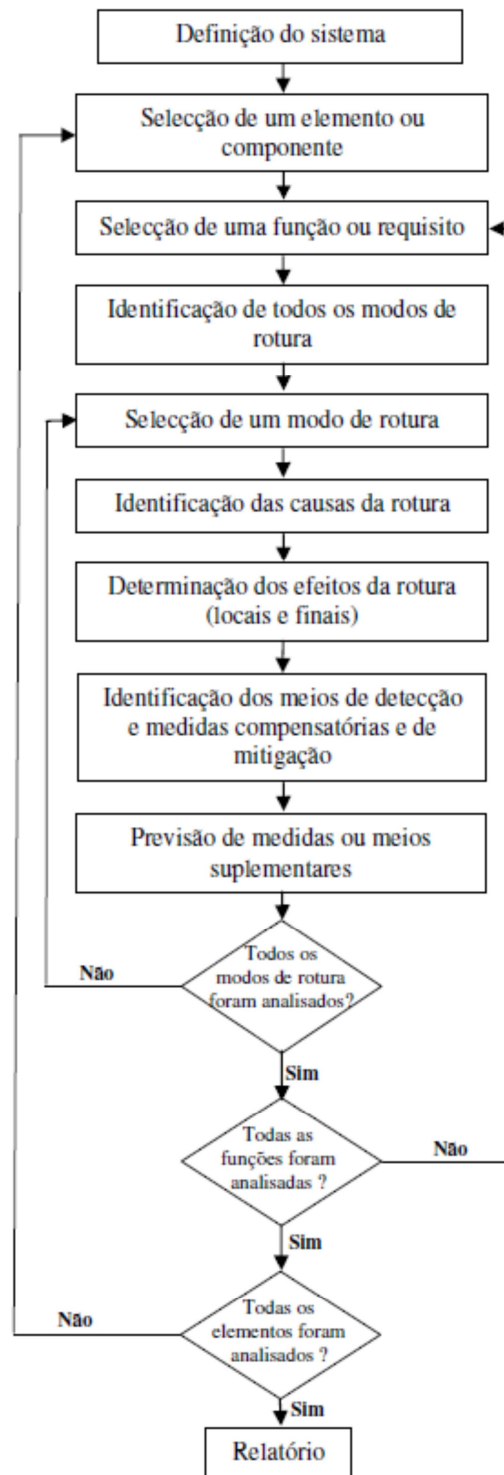


Figura 4.27 – Fases de um processo FMEA (2005)

A análise em árvore de eventos (Event Tree Analysis, ETA) constitui um esquema lógico que permite ligar acontecimentos iniciadores às consequências possíveis e se necessário calcular as probabilidades associadas (Faber, 2005). Trata-se uma estrutura que representa as possíveis evoluções de um evento a partir de um elemento iniciador. Na Figura 4.28 mostra-se o exemplo de uma árvore de eventos que descreve o fenómeno de corrosão e a sua detecção por inspecção. O evento CI representa que a corrosão já se iniciou, e o evento I representa a sua detecção por inspecção do sistema/estrutura em causa.

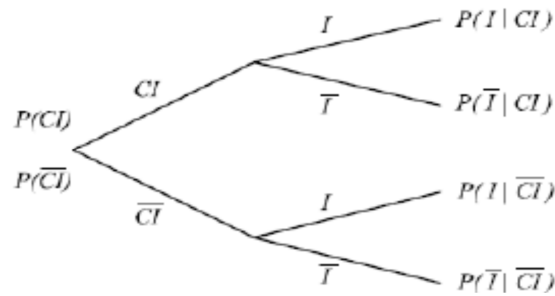


Figura 4.28 – Árvore de eventos típica (Faber, 2005)

A análise por árvore de falhas (Fault Tree Analysis, FTA) é uma técnica que permite determinar combinações de eventos que podem levar ao evento não desejado num sistema geomecânico ou estrutural. É normalmente utilizada para complementar a FMEA, na medida em que permite tomar em consideração as combinações de acidentes e falhas não consideradas com essa análise (Longo, 2006). Na Figura 4.29 apresenta-se um exemplo de aplicação de uma árvore de falhas num sistema anti-incêndio e no respectivo cálculo de probabilidade de um sistema não funcionar quando chamado a intervir.

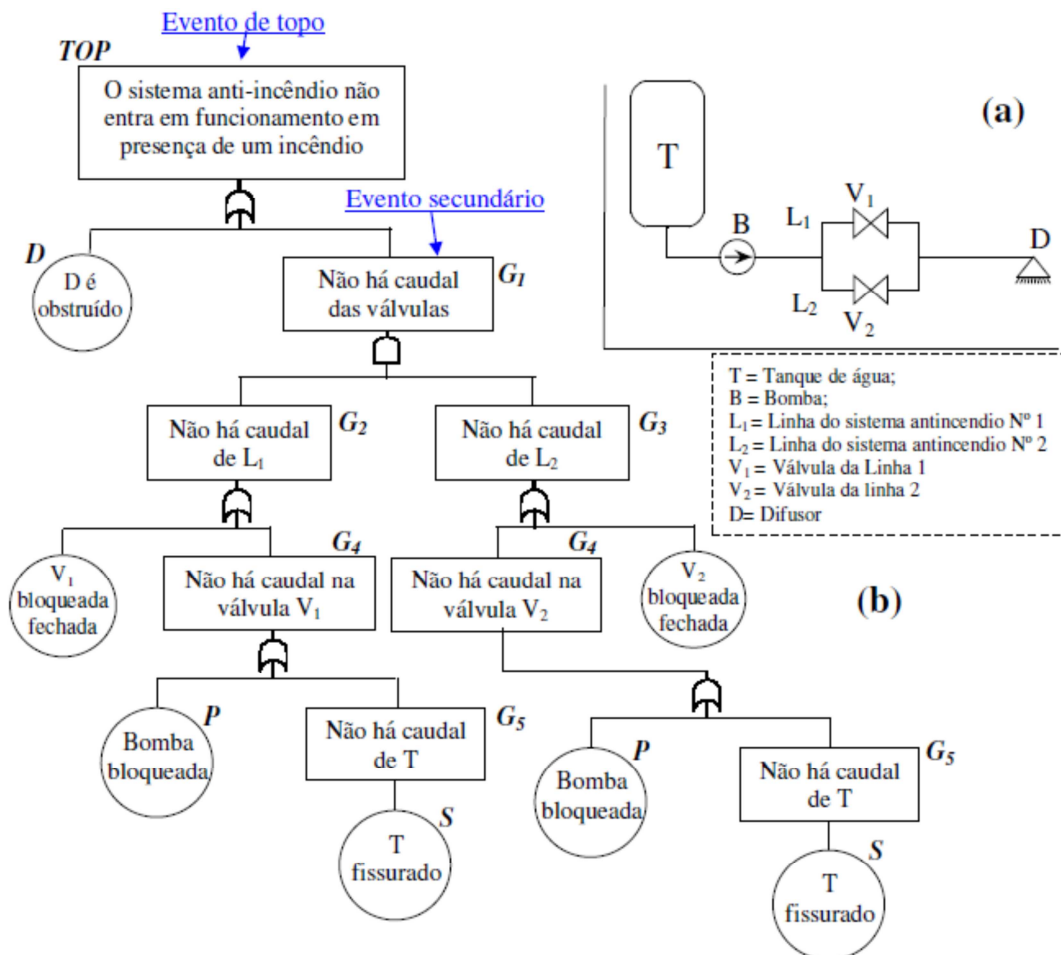


Figura 4.29 – (a) Esquema simplificado dum sistema anti-incêndio; (b) árvore de falhas do sistema (Longo, 2006)

As metodologias de análise baseadas em Redes Bayesianas (BN) substituem de forma mais rigorosa e actual as metodologias anteriormente referidas (Sousa, 2010), pelo que na próxima secção é abordada com mais detalhe esta metodologia.

4.6. USO DE REDES BAYESIANAS (BN)

Na última década, as Redes Bayesianas tornaram-se numa representação popular nos sistemas de Inteligência Artificial tendo em consideração a incerteza que afecta o conhecimento dos sistemas geomecânicos (Heckerman [et al.], 1995; Sousa, 2010). As BN podem ser utilizadas em qualquer das etapas de uma Análise de Risco e podem substituir com vantagem as árvores de falhas e de árvores de eventos numa análise lógica. Enquanto que causas comuns ou fenómenos de dependência mais gerais representam complicações significativas nas análises clássicas por árvores de falhas, tal não acontece com o uso de BN. Elas são projectadas precisamente de forma a facilitar a modelação de tais dependências. Assim, as BN fornecem uma poderosa ferramenta para a análise de decisões, incluindo análises prévias e posteriores à tomada da decisão. Para além disso, elas podem ser estendidas para diagramas de influência, incluindo nós de decisão, a fim de modelar explicitamente um problema de decisão (Faber, 2005).

Uma BN é uma representação gráfica do conhecimento com um certo grau de incerteza. É uma representação concisa de uma probabilidade conjunta num dado domínio que é representado por variáveis aleatórias. É um gráfico que consiste (Russell e Norvig, 2003):

- numa série de variáveis aleatórias (eventos) que constituem os nós da Rede;
- numa série de ligações entre nós (as ligações reflectem relações causa-efeito no domínio);
- em que cada variável tem um conjunto finito de estados exclusivos;
- em que as variáveis com as ligações formam um gráfico acíclico;
- em que associado a cada variável aleatória A com antecedentes B1, . . . ,Bn, existe uma tabela de probabilidades condicionadas $P(A | B1, . . . , Bn)$, excepto para as variáveis dos nós da raiz. Os nós da raiz têm probabilidades definidas *a priori*.

A Figura 4.30 é uma ilustração de um BN simples. As ligações de uma variável para outra reflectem relações entre elas. No exemplo a seta de C para B1 significa que C tem influência directa sobre B1.

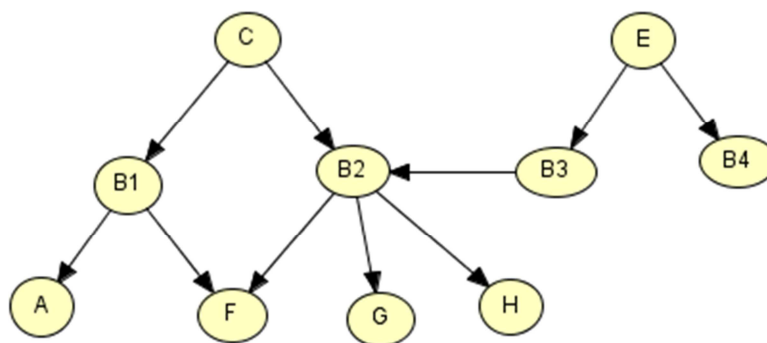


Figura 4.30 – Representação de uma BN (Sousa, 2010)

Uma BN define um modelo para variáveis aleatórias num certo domínio e as suas relações podem ser usadas para responder a questões probabilísticas acerca delas. Os fundamentos teóricos desta técnica e as questões mais comuns podem ser consultados na Tese de Sousa (2010), apresentada no MIT, USA.

Uma BN pode servir como modelo de parte do problema, e as relações do modelo reflectem o impacto causal entre eventos. Contudo, a principal razão para a construção destes modelos está na tomada de decisões, isto é, as probabilidades providenciadas pela rede são utilizadas para suportar determinadas decisões.

Os gráficos de decisão ou diagramas de influência são uma extensão das BN. Em adição aos nós que representam as variáveis aleatórias, os diagramas de influência providenciam novos tipos de nós que

modelam alternativas e *utilidades* (por exemplo custos). Além destes nós, são adicionados nós de decisão. Um nó de decisão indica a decisão a tomar pelo decisor (semelhante aos nós numa árvore de eventos) e contém todas as alternativas disponíveis para o decisor. Os nós de *utilidades* representam uma função utilidade, que está associada a cada um dos possíveis *outputs* do problema de decisão modelado pelo diagrama de influência (Sousa, 2010). A Figura 4.31 ilustra um esquema simplificado de um Diagrama de Influência.

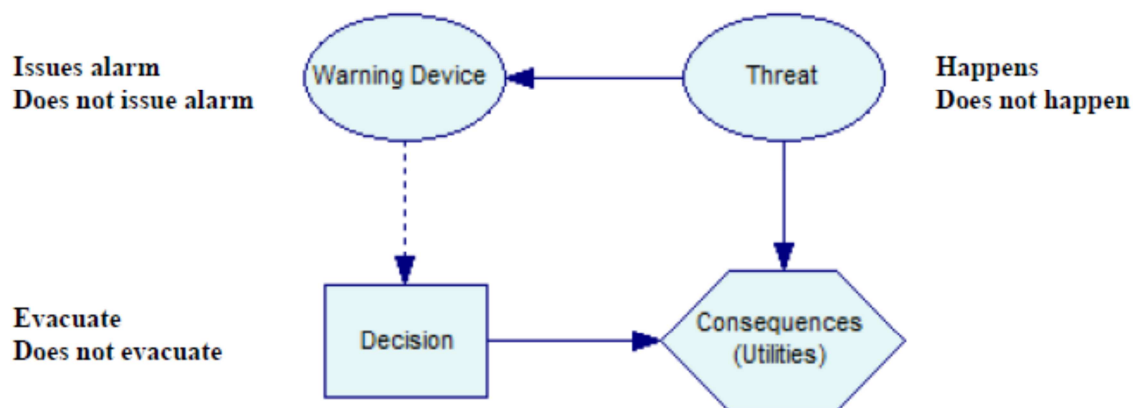


Figura 4.31 – Diagrama de influência de uma BN (Sousa, 2010)

Um exemplo numérico de aplicação de uma BN à manutenção de túneis para um cenário de presença de água é apresentado na publicação de Sousa [et al.] (2009), e aqui ilustrado na Figura 4.32. Esta rede foi obtida com num *software* do tipo KBS designado MATUF e desenvolvido na FEUP (Silva, 2001).

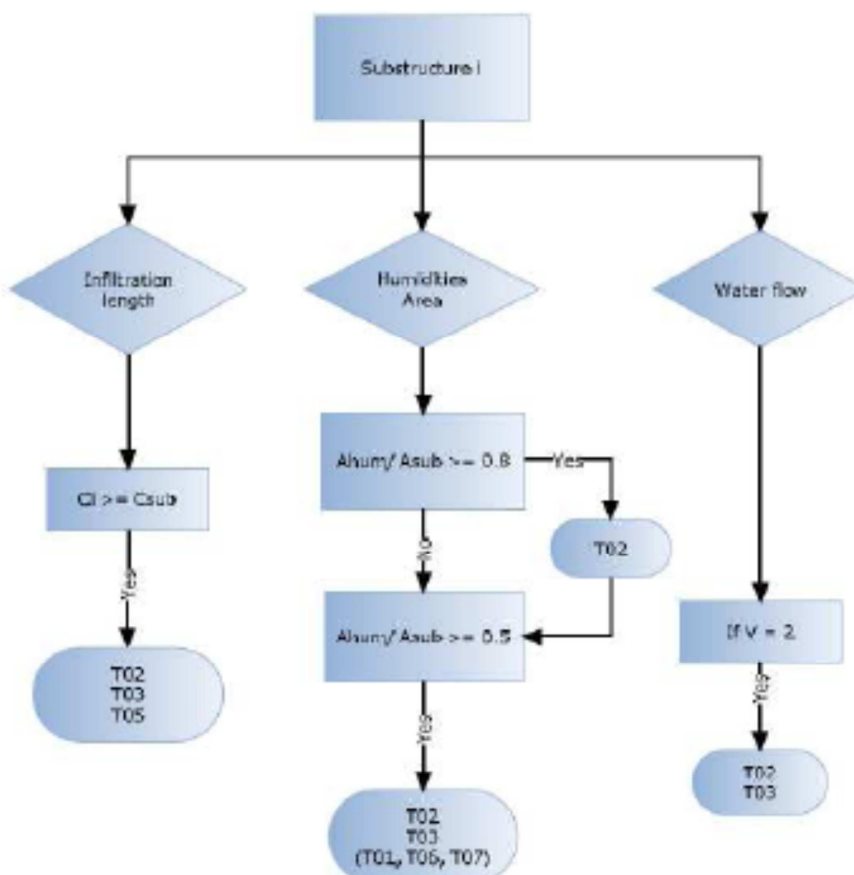


Figura 4.32 – Diagrama de Influência devido à presença de água num túnel (Sousa [et al.], 2009)

A BN desenvolvida para descrever este problema está presente na Figura 4.33. Esta BN procura ter em consideração as incertezas associadas a cada uma das variáveis para os problemas envolvendo a presença da água (Infiltração, Humidades e Fluxos de Água). Foram ainda considerados 7 cenários de deterioração. Na BN, foram utilizadas as seguintes variáveis:

- Humidity_Area_Above_Limit (HABL): A variável representa a soma total de humidades. A variável representa os valores Sim ou Não, quando o valor é, respectivamente, superior ou inferior a 80% da área da subestrutura.
- Serious_Humidity_Area_Above_Limit (SHABAL) : Representa o total da área superior ou inferior a 50% de toda a área da subestrutura (valores Sim ou Não).
- Serious_Humidity_Problem (SHP): Este estado representa se o problema de humidade pode ser classificado de sério ou não. O seu valor é Sim ou Não.
- Infiltration_Length_Above_Limit (ILAL): Esta variável representa se o comprimento das infiltrações é superior ou inferior ao comprimento da subestrutura. O seu valor é Sim ou Não.
- Flow_Equal_2 (FE2): Esta variável toma o valor Sim se o fluxo de água é alto (ou igual a 2), e Não em caso contrário.
- Scenarios (S): Representa os valores dos diferentes cenários (T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07 e Não Cenário).

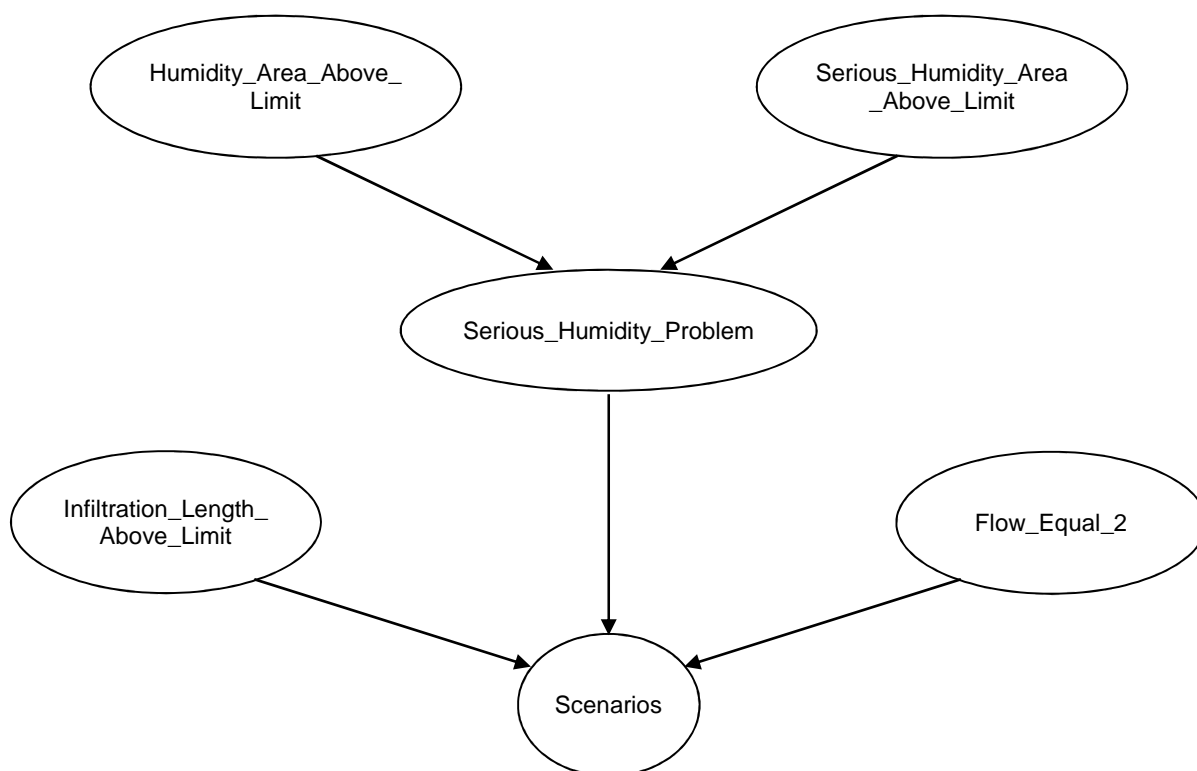


Figura 4.33 – BN para os problemas devidos à presença de água num túnel (Sousa [et al.], 2009)

Os Quadros 4.2 a 4.7 (Sousa [et al.], 2009) representam as probabilidades locais e condicionais associadas a cada variável da BN representada na Figura 4.8.

Quadro 4.2 – P (HABL)

HABL = Sim	0.5
HABL = Não	0.5

Quadro 4.3 – P (SHABAL)

SHABAL = Sim	0.5
SHABAL = Não	0.5

Quadro 4.4 – P (SHP | HABL, SHABL)

HABL =	Sim		Não	
SHABL =	Sim	Não	Sim	Não
SHP = Sim	1	0.6	0.8	0
SHP = Não	0	0.4	0.2	1

Quadro 4.5 – P (ILAL)

ILAL = Sim	0.3
ILAL = Não	0.7

Quadro 4.6 – P (FE2)

FE2 = Sim	0.4
FE2 = Não	0.6

Quadro 4.7 – P (S | SHP, ILAL, FE2)

FE2 =	Sim				Não			
SHP =	Sim		Não		Sim		Não	
ILAL	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
T01	0.10	0.15	0.15	0.15	0.05	0.15	0.10	0.01
T02	0.30	0.30	0.40	0.35	0.30	0.25	0.15	0.01
T03	0.30	0.30	0.05	0.05	0.30	0.25	0.15	0.02
T05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
T06	0.10	0.10	0.15	0.15	0.10	0.00	0.10	0.00
T07	0.05	0.10	0.05	0.15	0.05	0.15	0.06	0.00
Sem cenário	0.00	0.05	0.05	0.15	0.10	0.10	0.40	0.95

Foi assumido nesta aplicação que apenas um cenário ocorria. De notar que as probabilidades são dadas às variáveis HABL, SHABAL, ILAL e FE2.

Baseado no modelo de BN definido foi possível calcular as probabilidades de ocorrência do cenário T02 (Deterioração devido à presença da água), utilizando o *software* Hugin Lite 6.5. Os resultados estão evidenciados na Figura 4.34. Outras aplicações foram seguidas, mormente sobre avançar ou não com a reabilitação do túnel (Sousa [et al.], 2009).

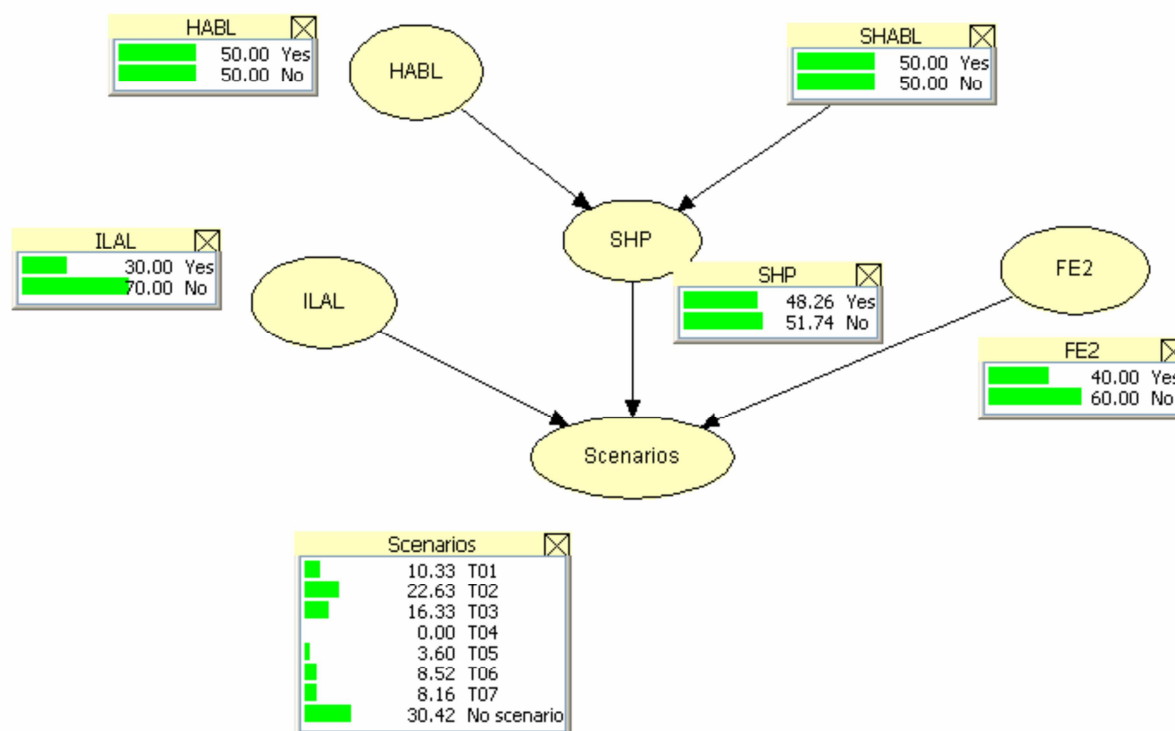


Figura 4.34 – Diagrama com o cálculo das probabilidades P(Scenário) (probabilidades em %) (Sousa [et al.], 2009)

4.7. DESENVOLVIMENTO DE UMA BN APLICADA AO ARMAZENAMENTO DE CO₂

Para a Análise de Risco devido à injeção de CO₂ em formações carboníferas foi desenvolvida a BN apresentada na Figura 4.35. As variáveis utilizadas estão associadas a:

- **Características dos Estratos Sedimentares** envolventes das formações carboníferas. Toma os seguintes três valores: *Razoável*, *Mau* e *Muito Mau*.
- **Características do Carvão** ou da Formação Carbonífera. Toma os seguintes três valores: *Razoável*, *Mau* e *Muito Mau*.
- **Características Combinadas**, decorrentes da associação dos estratos sedimentares e das formações carboníferas. São função das propriedades de ambas as formações envolvidas.
- **Características dos Poços**. Toma os seguintes dois valores: *Bom Estado* e *Mau Estado*.
- **Existência de Falhas**. Tomam os seguintes dois valores: *Sim* e *Não*.
- **Fuga de CO₂**. Depende naturalmente das características combinadas de ambas as formações envolvidas (carboníferas e estratos sedimentares), dos poços e da existência de falhas e naturalmente se o CO₂ é injectado não.
- **Injecção de CO₂**. Toma os seguintes dois valores: *Sim* e *Não*.
- **Consequências (Utilities)**. Tem o valor da utilidade e permite concluir se devem tomadas medidas de reabilitação ou não.
- **Risco**. O Risco calculado depende do facto de existir ou não fuga de CO₂ e da existência de falhas. Toma os seguintes três valores: *Elevado*, *Médio* e *Baixo*.

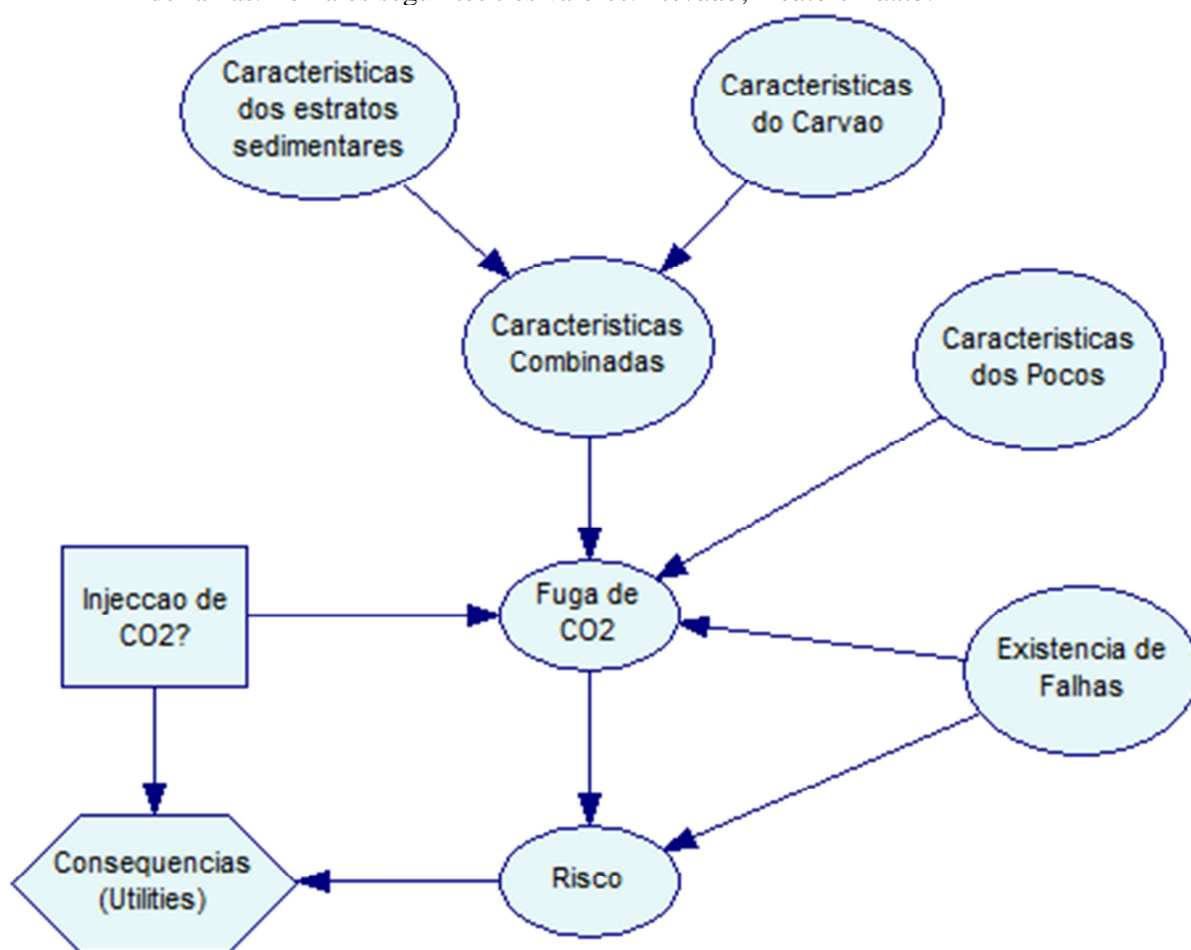


Figura 4.35 – BN para Análise de Risco no armazenamento de CO₂

Os Quadros 4.8 a 4.15 representam as probabilidades locais e condicionais associadas a cada variável da BN representada na Figura 4.35.

Quadro 4.8 – Características dos Estratos Sedimentares

Razoável	0.333
Mau	0.333
Muito_Mau	0.333

Quadro 4.9 – Características do Carvão

Razoável	0.333
Mau	0.333
Muito_Mau	0.333

Quadro 4.10 – Características Combinadas

Caract. dos Estratos Sedimentares	Razoável			Mau			Muito Mau		
Caract. do Carvão	Razoável	Ma u	Muito Mau	Razoável	Ma u	Muito Mau	Razoável	Ma u	Muito Mau
Razoável	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Mau	0	1	0.7	1	1	0.3	0.3	0.3	0
Muito_Mau	0	0	0.3	0	0	0.7	0.7	0.7	1

Quadro 4.11 – Características dos Poços

Bom Estado	0.5
Mau estado	0.5

Quadro 4.12 – Existência de Falhas

Sim	0.5
Não	0.5

Quadro 4.13 – Fuga de CO₂

Injeção de CO ₂	Sim											
Caract. Combinadas	Razoável				Mau				Muito Mau			
Caract. dos Poços	Bom Estado		Mau Estado		Bom Estado		Mau Estado		Bom Estado		Mau Estado	
Existência de Falhas	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
Sim	0.1	0.01	0.6	0.2	0.3	0.2	0.7	0.6	0.6	0.5	0.8	0.7
Não	0.9	0.99	0.4	0.8	0.7	0.8	0.3	0.4	0.4	0.5	0.2	0.3
Injeção de CO ₂	Não											
Caract. Combinadas	Razoável				Mau				Muito Mau			
Caract. dos Poços	Bom Estado		Mau Estado		Bom Estado		Mau Estado		Bom Estado		Mau Estado	
Existência de Falhas	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
Sim	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Não	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Quadro 4.14 – Risco

Fuga de CO ₂	Sim		Não	
Existência de Falhas	Sim	Não	Sim	Não
Elevado	0.7	0.5	0.05	0.01
Médio	0.3	0.4	0.05	0.03
Baixo	0	0.1	0.9	0.96

Quadro 4.15 – Consequências (*Utilities*)

Injeção de CO ₂ ?	Sim			Não		
Risco	Elevado	Médio	Baixo	Elevado	Médio	Baixo
Valor da Utilidade	-40	-20	20	0	0	0

As simulações foram efectuadas pelo *software* **Genie** (<http://genie.sis.pitt.edu/downloads.html>).

Apresentam-se de seguida duas aplicações deste *software* de BN, segundo duas hipóteses de cálculo.

Hipótese 1

Sabendo que as características das formações dos maciços rochosos são razoáveis, i.e. **características dos estratos sedimentares** = razoável e **características do carvão** = razoável, e admitindo que o estado dos poços é bom com 80% de certeza, os resultados demonstram que é benéfico injectar CO₂ (Figura 4.36).

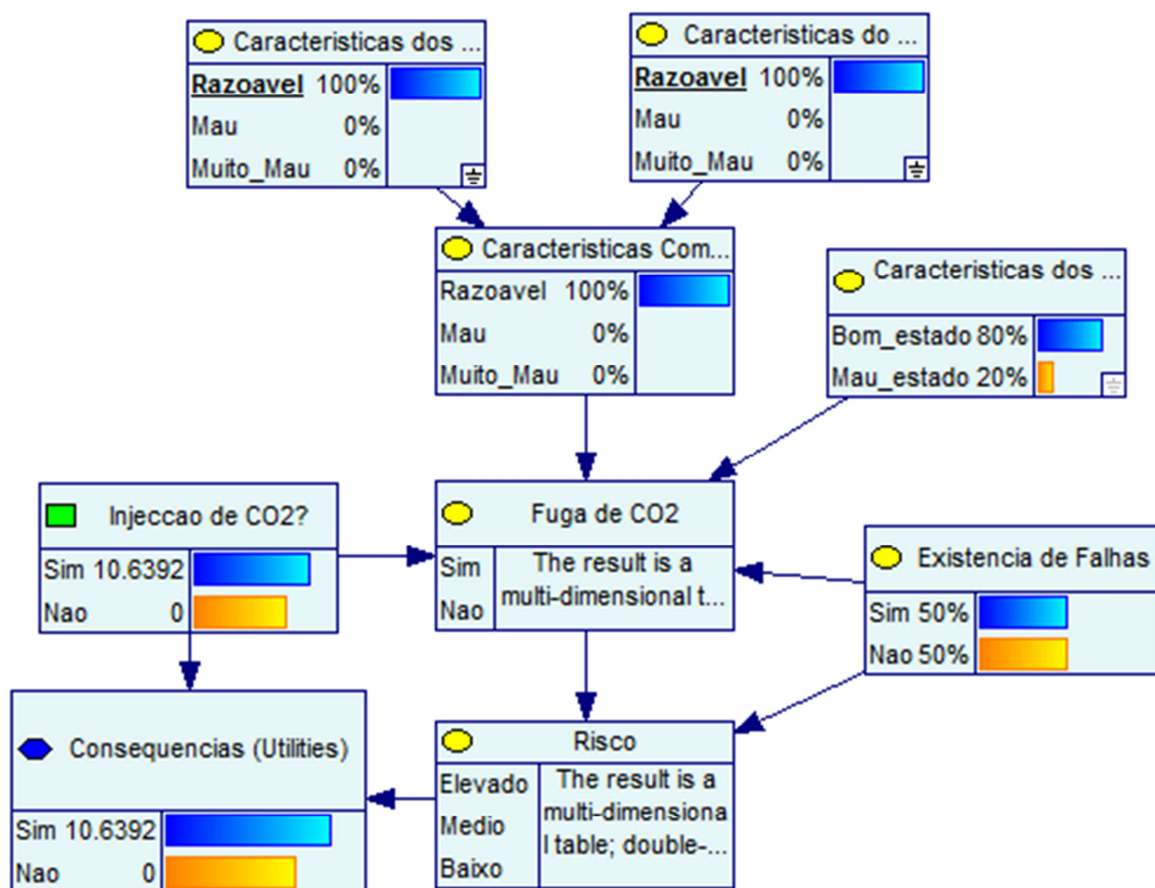


Figura 4.36 – Diagrama mostrando cálculos de probabilidade (Características das formações – razoável; Estado dos poços – bom; Existência de falhas – desconhecido)

Hipótese 2

Sabendo que as **características dos estratos sedimentares** são razoáveis e as **características do carvão são más**, e admitindo que o estado dos poços é bom com 80% de certeza e que existem falhas, os resultados demonstram que ainda é benéfico injectar CO₂ (Figura 4.37).

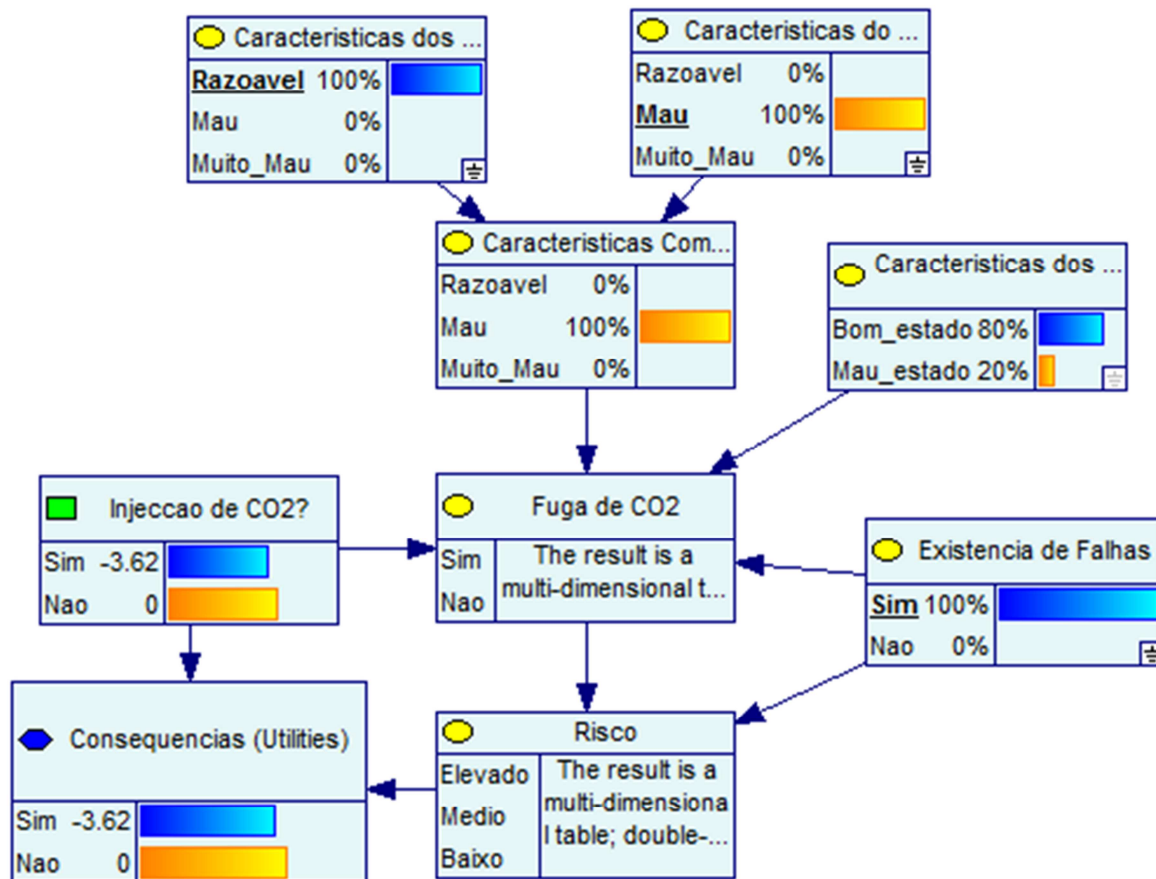


Figura 4.37 – Diagrama mostrando cálculos de probabilidade (Características dos estratos sedimentares – razoável; Características das formações carboníferas – más; Estado dos poços – bom; Existência de falhas - Sim)

Na Análise e Gestão do Risco, as BN constituem um instrumento poderoso na tomada de decisão, incluindo análises *a priori* e *a posteriori*. Permitem a sua extensão com a inclusão de diagramas de influência, incluindo a utilização de nós de decisão e de utilidades de forma a permitir explicitar nos modelos o problema da tomada da decisão. Além do mais as BN permitem combinar o conhecimento de especialistas com os dados disponíveis através de métodos estatísticos.

Trata-se de uma das primeiras aplicações destas técnicas probabilísticas à análise e gestão do risco na armazenagem de CO₂ em formações carboníferas. Estas primeiras aplicações enquadram-se num projecto de investigação subsidiado pelo governo chinês, envolvendo a FEUP, a China University of Mining and Technology, Pequim, e a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. No entanto, pretendem-se prosseguir estas investigações com investigações detalhadas para o caso específico de minas abandonadas na China e de filões carboníferos ainda não explorados.

5

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS DE DESENVOLVIMENTO FUTURO

O aumento da concentração dos gases de efeito de estufa na atmosfera tem provocado algumas alterações a nível climático, as quais podem, nas próximas décadas, evoluir para consequências mais graves. Os ecossistemas podem entrar num desequilíbrio irrecuperável, as pessoas podem ficar expostas a mais doenças, o tipo de alimentação actualmente praticado pode ter que ser alterado, a configuração das zonas costeiras pode ser modificada.

Tendo investigadores e agentes políticos percebido as implicações do actual modo de vida humano, decidiram que era necessário intervir, responsabilizando os vários agentes económicos. A forma de o fazer que se pensa ser mais eficaz é através da regulação das actividades produtoras de GHG ou das consumidoras de grandes quantidades de energia, uma vez que seria complicado aplicar directamente aos cidadãos (mais) taxas e regras de consumo. A gestão lógica e ponderada do bem público, por parte de entidades centrais, é também essencial para serem atingidas as metas a que estamos obrigados e para um desenvolvimento sustentável, em geral.

Vários caminhos são sugeridos como forma de controlar as emissões de GHG, tais como o aumento da eficiência energética de indústrias e sistemas, a (re)florestação e controlo da deflorestação, o planeamento cuidadoso das cidades e sistemas de transportes, a utilização racional dos recursos disponíveis, entre outros. No entanto, algumas destas medidas levam o seu tempo e têm tendência a introduzir importantes custos nos processos. Acontece que as populações dos vários países, nomeadamente ocidentais, não estão dispostas a ver o seu custo de vida aumentar ou a sua qualidade de vida diminuir.

Surge, assim, o conceito de armazenamento de grandes volumes de gases no subsolo. À semelhança do que já acontece há algumas décadas, mas em pequena escala, em poços de exploração de petróleo ou gás natural, pensou-se que poderiam ser utilizadas tecnologias do mesmo tipo de forma industrial. Desde então, têm-se desenvolvido vários estudos de viabilidade de formações geológicas para serem utilizadas como reservatório, havendo mesmo já em funcionamento vários empreendimentos. A procura de formações geológicas adequadas para um longo período de armazenamento deve ter sempre em conta os aspectos técnicos e económicos, legais e normativos, a opinião pública e os impactos ambientais.

Este sistema tecnológico envolve mecanismos que ainda não atingiram um estado maduro de desenvolvimento. São por isso muito dispendiosos, e poderão ter ainda alguma incerteza de sucesso considerável. O CCS não pode ser por isso considerado como uma panaceia, devendo ser antes

encarado como uma forma de controlar os impactos económicos que a mitigação da emissão dos GHG por outras vias poderia causar.

Tal como se descreveu, existem vários tipos de armazenamento para o CO₂. O CO₂ pode, então, ser injectado em jazidas (extintas ou não) de gás e petróleo, em formações salinas, nos oceanos ou, com mais relevo para o presente trabalho, em formações carboníferas. O primeiro tipo de reservatório tem a grande vantagem de ser o mais viável economicamente. O segundo e terceiro tipos são importantes pois a capacidade de armazenamento em ambos, pelo mundo, é muito grande. Por sua vez, o armazenamento em formações carboníferas é importante, pois devido aos fenómenos de adsorção do CO₂ na superfície do carvão e de incorporação do carbono na estrutura mineral do carvão (carbonatação), é possível obter bastante segurança na fiabilidade de armazenagem ao longo do tempo. Para além disso, o carvão possui propriedades de identificação (porosidade e permeabilidade) tais, que permitem o rápido fluxo e transporte do CO₂ quando injectado. Por outro lado, possui características mecânicas suficientes para que sejam executados com segurança poços de injeção (por vezes com a criação de cavidades), e para que seja injectado CO₂ a elevadas pressões sem que haja a rotura de parte ou da totalidade do reservatório.

Como forma de enquadrar os valores normais e aceitáveis para várias propriedades do carvão, foi criada uma base de dados com o resultado de ensaios obtidos por vários investigadores, da qual se apresentam alguns gráficos no Capítulo 3. Como trabalho futuro, sugere-se o desenvolvimento deste conjunto de dados, tentando incidir, sempre que possível, em resultados relativos a ensaios em carvão que já se tenha verificado ser apto para armazenar CO₂. Quando houver uma base consistente, será possível verificar de forma expedita, na fase de anteprojecto, através de menos ensaios ou de ensaios menos complexos, se determinado tipo de carvão tem características adequadas à função de sequestro de CO₂. Esta metodologia de utilização, através de experiência comparável, de informação de índole geotécnica fiável a baixo custo é, aliás, sugerida no Eurocódigo 7.

Caso se prove que um conjunto de amostras provenientes de determinada formação tem boas características, não quer obrigatoriamente dizer que essa formação possa ser considerada para o CCS. Passa, sim, a uma nova fase de estudos, de carácter mais macro. Através de métodos como refracção sísmica ou sondagens é estudada a formação. Localizam-se falhas, dobras, os tipos de rocha presentes, o nível freático, entre outros. Com estas informações criam-se modelos numéricos, que poderão ser utilizados, com sucessivas actualizações, ao longo da vida útil do empreendimento (caso esse local tenha passado todas as fases de análise).

Para o estudo do risco de acidentes, tema abordado no Capítulo 4, tem que ser considerado o estudo de potenciais mecanismos de fuga na fase de armazenamento propriamente dita, mas também o estudo das perturbações causadas no maciço pelos trabalhos de preparação da infra-estrutura: realização de poços, retirada de água, produção de metano, e, por fim, a própria injeção do CO₂.

Para se proceder à análise e gestão do risco, estudaram-se várias metodologias. Considerou-se que as Redes Bayesianas respondem de uma forma mais fácil e eficaz a esse propósito. Assim, foi construída uma BN, a qual se calculou com a ajuda do *software Genie*.

Dado o grande potencial da armazenagem subterrânea do CO₂ em formações carboníferas, quer em minas abandonadas, quer em filões de carvão ainda não explorados, pretende-se desenvolver estudos complementares no âmbito de um projecto de investigação que envolve a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, o Laboratory for Geomechanics and Deep Underground Engineering da China University of Mining and Technology (Beijing), China, e a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil. O projecto envolve o financiamento do Governo Chinês.

Existem várias possibilidades de selecção dos sítios apropriados para armazenamento do CO₂. No caso do armazenamento em filões de carvão é, ainda, possível obter o gás metano, que permite rentabilizar estes empreendimentos. Pretendem-se desenvolver várias actividades de investigação, nomeadamente:

- caracterização regional de diversos reservatórios na China, de forma a estudar a exequibilidade de injeções de CO₂ nos mesmos, com especial enfoque em minas de carvão abandonadas;
- desenvolvimento, após selecção de alguns locais adequados, de modelos numéricos que permitam efectuar o estudo da acopulação dos fenómenos térmicos, de fluxo, de transporte, mecânicos e químicos, usando *software 3D* apropriado às simulações a desenvolver. Procurar-se-á, assim, que os sistemas numéricos simulem os processos complexos derivados da injeção do CO₂ nas formações carboníferas e nas cavidades existentes nas minas abandonadas;
- avaliação do Risco destes projectos, através dos sistemas desenvolvidos para as várias etapas do armazenamento. A avaliação do Risco constitui uma das actividades mais relevantes do projecto, sendo uma importante extensão do trabalho de investigação entretanto iniciado com base no desenvolvimento de Redes Bayesianas;
- finalmente, uma vez seleccionado um local concreto para a armazenagem do CO₂, numa mina abandonada ou num filão de carvão, e uma vez conseguido um financiamento do Governo Chinês ou de um Consórcio de Minas, procurar-se-ão desenvolver estudos piloto detalhados.

BIBLIOGRAFIA

CAPÍTULO 1

- Geraque, Eduardo. (2008). *Brasil quer virar líder em enterro de gás carbônico*. Folha de S. Paulo, Ciência, 20/Jan/2008.
- IPCC. (2005). *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Working Group III of the International Panel on Climate Change. Cambridge University Press, New York.
- Lynch, Colum. (2007). *U.N. Secretary General Calls Global Warming a Priority*. The Washington Post, 2/Mar/2007.
- Marques, João Lourenço. (2002). *Análise input-output como instrumento de avaliação dos impactos das medidas de redução de emissões de CO₂*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- PNAC, Comissão para as Alterações Climáticas. (2002). *Plano Nacional para as Alterações Climáticas*. Instituto do Ambiente.
- Sousa, L.R.; Quintanilha de Menezes, J.E.. (1993). *The use of underground storage of gases*. Curso sobre Underground Storage of Gases, pp. 3-33, Lisboa.
- UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change. (1998). *Report of the Conference of the Parties on its Third Session, Held at Kyoto from 1 to 11 December 1997*. [Consult. 5 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://unfccc.int/resource/docs/cop3/07a01.pdf>>

CAPÍTULO 2

- Anderson, Soren, Newell, Richard. (2003). *Prospects for Carbon Capture and Storage Technologies*. Discussion Paper, Resources for the Future, Washington.
- Araújo, Rui; Duarte, Tiago. (2007). *Captura e Armazenamento de CO₂*. Trabalho de Investigação, Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores, Universidade de Coimbra.
- Bachu, Stefan. (2003). *Screening and Ranking of Sedimentary Basins for Sequestration of CO₂ in Geologic Media in Response to Climate Change*. Environmental Geology, 44 (3), 277-289.
- Beck, Ernst-Georg. (2007). *180 Years of CO₂ Gas Analysis by Chemical Methods*. Energy & Environment. Vol. 18, Nº 2, Mar/2007, pp 259-282, Multi-Science Publishing Co. Ltd., Brentwood.
- Biello, David. (2008). *Can Coal and Clean Air Coexist in China?*. ScientificAmerican.com. [Consult. 29 Março 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=can-coal-and-clean-air-coexist-china>>.
- Bildstein, O; [et al.]. (2008). *Safety Assessment Tools for CO₂ Storage*. CEA – Brazil CO₂ meeting in Cadarache, 19/Maio/2008.
- Carrilho, E., [et al.]. (2001). *Fluídos Supercríticos em Química Analítica. I. Cromatografia com Fluido Supercrítico: Conceitos Termodinâmicos*. Química Nova, Vol. 24, Nº 4, Ago/2001, pp 509-515.
- Celia, M.A.; [et al.]. (2005). *Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage: Analytical models, numerical models and data needs*. Proceedings of 7th International

- Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 5-9/Setembro/2004, vol.I, pp 663-672, Vancouver, Canada.
- Chalaturnyk, Rick; Whittaker, Steve. (2006). *Geological Characterization of the Weyburn Field for Geological Storage of CO₂*. CO₂SC Symposium, Lawrence Berkeley National Laboratory, 20-22/Março/2006, Berkeley.
- Chang, Raymond. (1981) *Química*. 8ª Ed., McGraw-Hill, [s.l.].
- Chauvel, Alain; Lefebvre, Gilles. (1989). *Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics, 1 Synthesis-Gas Derivatives and Major Hydrocarbons*. Éditions Technip, Paris.
- CO₂ Capture Project. (2010). *About CO₂ Transport*. [Consult. 1 Junho 2010]. Disponível em WWW: <http://www.co2captureproject.org/about_transport.html>
- CO₂CRC. (2010). [Consult. 7 Abril 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.co2crc.com.au/imagelibrary/>>
- CO₂-Shipping. (2010). [Consult. 1 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.co2-shipping.com/>>
- Cussler, E.L.. (1997). *Diffusion – Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Doughty, C.; [et al.]. (2001). *Capacity investigation of brine-bearing sands of the Frio Formation for geologic sequestration of CO₂*. Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration, United States Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, 14–17/Maio/2001, Paper P.32, Washington, D.C..
- Engenharia, Geologia de*. [s.d.]. Sebenta, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Enick, R.M.; Klara, S.M.. (1990). *CO₂ solubility in water and brine under reservoir conditions*. Chemical Engineering Communications, 90, 23–33.
- Enkvist, Per-Anders; Nauclér, Tomas; Rosander, Jerker. (2007). *A Cost Curve for Greenhouse Reduction*. The McKinsey Quarterly, Nº 1, pp 35-45, Fev/2007. Estocolmo.
- Eurostat. (2006). *Energy, Transport and Environment Indicators 1990-2004*. European Communities, 2006, Luxemburgo.
- Gale, John. (2002). *Overview of CO₂ Emission Sources, Potential, Transport and Geographical Distribution of Storage Possibilities*. IPCC Workshop on Carbon Dioxide Capture and Storage, 18-21/Nov/2002, Regina.
- Geraque, Eduardo. (2008). *Brasil quer virar líder em enterro de gás carbônico*. Folha de S. Paulo, Ciência, 20/Jan/2008.
- GETEP. (2010). *Glossário – Certificação Energética*. . [Consult. 30 Maio 2010] Disponível em WWW: <http://www.getep.pt/index.php?option=com_content&task=category§ionid=3&id=8&Itemid=42>
- Gomes, Ana Ferrada. (2008). *Matching CO₂ Large Point Sources and Potential Geological Storage Sites in Mainland Portugal*. Tese de Mestrado. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

- Gonzatti, Clovis. (2007). *Proposta para a Estimativa da Resistência à Compressão Uniaxial in situ de Camadas de Carvão com a Utilização de Geofísica*. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- Hasselmann, Klaus, [et al.]. (2003). *The Challenge of Long-Term Climate Change*. Nature, Vol. 302, 12/Dez/2003, pp 1923-1925. [Consult. 20 Maio 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.sciencemag.org/cgi/reprint/302/5652/1923.pdf>>
- Herzog, Tim. (2009). *World Greenhouse Gas Emissions 2005*. WRI Working Paper – World Resources Institute. [Consult. 12 Maio 2010] Disponível em WWW: <<http://www.wri.org/chart/world-greenhouse-gas-emissions-2005>>
- Horn, Andy. (2009). *Carbon Sequestration: Potential Environmental and Water Quality Implications of Deep Geologic Storage*. Colorado Renewable Energy Conference, 29/Ago/2009, Colorado.
- IEA – International Energy Agency. (2006). *Key World Energy Statistics 2006*. IEA Publications, Paris.
- IEA – International Energy Agency. (2007). *Capturing CO₂*. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham.
- IEA – International Energy Agency. (2008). *CO₂ Capture and Storage – A Key Carbon Abatement Option*. IEA, Head of Communication and Information Office, Paris.
- IEA – International Energy Agency. (2009). *Natural and Industrial Analogues for Geological Storage of Carbon Dioxide*. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Denver.
- IPCC. (2001). *Climate Change 2001: Mitigation*. Contribution of Working Group III of the Third Assessment Report of the International Panel on Climate Change. Cambridge University Press, New York.
- IPCC. (2005). *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Working Group III of the International Panel on Climate Change. Cambridge University Press, New York.
- IPCC. (2007a). *Climate Change 2007: Mitigation*. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the International Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York.
- IPCC. (2007b). *Climate Change 2007: Synthesis Report*. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the International Panel on Climate Change. IPCC, Geneva.
- Jacobs, Marcus Antonius. (2004). *Measurement and modeling of thermodynamic properties for the processing of polymers in supercritical fluids*. Tese de Doutorado. Technische Universiteit Eindhoven.
- Katzer, James [et al.]. (2007). *The Future of Coal*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA. [Consult. 25 Maio 2010] Disponível em WWW: <<http://web.mit.edu/coal/>>.
- Keith, David. (2009). *Direct Capture of CO₂ from the Air*. Energy and Environmental Systems Group – Institute for Sustainable Energy, Environment and Economy – University of Calgary.
- Kirby, Alex. (2008). *Kick the Habit – A UN Guide to Climate Neutrality*. UNEP – United Nations Environment Programme. [Consult. 30 Março 2010] Disponível em WWW: <http://www.unep.org/publications/ebooks/kick-the-habit/pdfs/KickTheHabit_en_lr.pdf>

- LIP – Laboratório de Instrumentação e Física Experimental de Partículas. (2010). *Projecto Observatório de Neutrinos de Sudbury (SNO)*. [Consult. 20 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.lip.pt/experiments/sno/>>.
- Lipor – Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto. (2010). *Manual das Alterações Climáticas*. Caderno de Educação Ambiental, Vol. 2, Jan/2010, Porto.
- Lomborg, Bjorn. (2008). *Calma! – Cool it. Uma Visão revolucionária sobre o Ambiente e o Mundo*. Estrela Polar, Cruz Quebrada.
- Lynch, Colum. (2007). *U.N. Secretary General Calls Global Warming a Priority*. The Washington Post, 2/Mar/2007.
- Macedo, Raquel Santos. (2009). *Processamento do RAT via extração com CO₂ supercrítico*. Projecto de Final de Curso, Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Marques, João Lourenço. (2002). *Análise input-output como instrumento de avaliação dos impactos das medidas de redução de emissões de CO₂*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Mattisson, Tobias; Lyngfelt, Anders. (2001). *Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂*. Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, pp 46-51, 26/Out/2001, Gotemburgo.
- Mazumder, Saikat; Wolf, Karl-Heinz. (2003). *CO₂ Injection for Enhanced CH₄ Production from Coal Seams: Laboratory Experiments and Simulations*. Proceedings of PETROTECH-2003, 9-12/Janeiro/2003, New Delhi.
- Met-Chem – Consultants in Mining and Metallurgy. (2010). Rio Blanco Project – Underground Infrastructure Technical Assistance. [Consult. 20 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.met-chem.com/en/projects/>>.
- Möllersten, Kenneth; Yana, Jinyue; Moreira, Jose R.. (2003). *Potential Market Niches for Biomass Energy with CO₂ Capture and Storage – Opportunities for Energy Supply with Negative CO₂ Emissions*. Biomass and Bioenergy, Vol. 25, Set/2003, pp 273-285, Elsevier, [s.l.].
- Navarro Torres, V.F.; Pinto, A.D.; Dinis da Gama, C. (2010). *A Sequestração Geológica de CO₂ em Portugal: uma excelente solução no âmbito das Alterações Climáticas e do Protocolo de Quioto*. Centro de Recursos Naturais e Ambiente – CERENA, Grupo de Investigação Geotecnia CEGEO, Instituto Superior Técnico.
- NETL – National Energy Technology Laboratory. (2007). *Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan 2007*. United States Department of Energy. [Consult. 20 Abril 2010] Disponível em WWW: <http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/project%20portfolio/2007/2007Roadmap.pdf>.
- Obdam, A.; [et al.]. (2003). *Effective CO₂ storage capacity in aquifers, gas fields, oil fields and coal fields*. Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 1-4/Outubro/2002, Pergamon, vol. I, pp 339-344, Kyoto.
- Oldenburg, C.M.; Pruess, K.; Benson, S. M.. (2001). *Process modeling of CO₂ injection into natural gas reservoirs for carbon sequestration and enhanced gas recovery*. Energy and Fuels, vol. 15, pp 293-298.

- Oliveira, Leonel. (1997). *Carvão*. Nova Enciclopédia Larousse, Círculo de Leitores, Lisboa.
- Oliveira, Leonel. (1997). *Carvão*. Nova Enciclopédia Larousse, Círculo de Leitores, Lisboa.
- Otter, Nick, [et al.]. (2005). *Report on the current state and the need for further research on CO₂ Capture and Storage*. CO₂net – European Carbon Dioxide Network.
- Pereira, Teresa C., [et al.]. (2010). *Portuguese National Inventory Report on Greenhouse Gases, 1990-2008*. Agência Portuguesa do Ambiente, Amadora.
- PNAC, Comissão para as Alterações Climáticas. (2002). *Plano Nacional para as Alterações Climáticas*. Instituto do Ambiente.
- PORDATA – Base de Dados Portugal Contemporâneo. (2010). *Consumo de energia eléctrica: total e por tipo de consumo*. Última actualização: 6/Mai/2010. Fundação Francisco Manuel dos Santos.
- Químicos, Portal de Laboratórios Virtuais de Processos. (2010a). *Absorção*. [Consult. 12 Maio 2010]. Disponível em WWW: <<http://labvirtual.eq.uc.pt/>>
- Químicos, Portal de Laboratórios Virtuais de Processos. (2010b). *Adsorção*. [Consult. 12 Maio 2010]. Disponível em WWW: <<http://labvirtual.eq.uc.pt/>>
- Químicos, Portal de Laboratórios Virtuais de Processos. (2010c). *Termodinâmica Química*. [Consult. 12 Maio 2010]. Disponível em WWW: <<http://labvirtual.eq.uc.pt/>>
- Santucci, Jô. (2008). *Entrevista ao Geólogo João Marcelo Ketzer, coordenador do Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono da PUCRS (CEPAC)*. Conselho em Revista, Ano IV, Nº 42, Fev/2008, pp 6-7, Porto Alegre.
- Sousa, L.R.; Quintanilha de Menezes, J.E.. (1993). *The use of underground storage of gases*. Curso sobre Underground Storage of Gases, pp. 3-33, Lisboa.
- Souza, A. P., [et al.]. (2002). *Modelagem termodinâmica na extração de omega 3 com CO₂ supercrítico*. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Vol. 4, Nº 2, pp 135-140, Campina Grande.
- Storage, Scottish Carbon Capture &. (2010). [Consult. 8 Março 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.geos.ed.ac.uk/sccs/>>
- Strigle, R.F. Jr. (1987). *Random Packings and Packed Towers*. Gulf Publishing Co, Houston.
- Teixeira, Abílio S.. (2006). *Produção Termoeléctrica a Carvão – EDP Produção*. Conferência Energia e Desenvolvimento Regional, 17/Jan/2006, Sines.
- UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change. (1998). *Report of the Conference of the Parties on its Third Session, Held at Kyoto from 1 to 11 December 1997*. [Consult. 5 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://unfccc.int/resource/docs/cop3/07a01.pdf>>
- Vicili, Mariana. (2007). *A Natureza Preservada – Centro Inédito Estuda Armazenamento de Carbono*. PUCRS Informação, Nº 137, Nov-Dez/2007, pp 6-9, [s.l.].
- Walker, Gabrielle. (2007). *Climate Change 2007: A world melting from the top down*. Nature, Vol. 446, 12/Abr/2007, pp 718-221.
- Wikipédia, a enciclopédia livre. (2010a). *Dióxido de carbono*. Wikimedia Foundation, Flórida, Rev. 1 Dezembro 2009. [Consult. 29 Março 2010]. Disponível em WWW: <http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Di%C3%B3xido_de_carbono&oldid=20302405>.

Wikipédia, a enciclopédia livre. (2010b). *Ciclo do carbono*. Wikimedia Foundation, Flórida, Rev. 1 Dezembro 2009. [Consult. 29 Março 2010]. Disponível em WWW: <http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Ciclo_do_carbono&oldid=20142102>.

Zeng, N., [et al.]. (2008). *Climate Change – The Chinese Challenge*. Science. Vol. 319, 8/Fev/2008, pp 730-731, The American Association for the Advancement of Science, Washington DC.

CAPÍTULO 3

Clarkson, C.R.; Bustin, R.M.. (1997). *Variation in Permeability with Lithotype and Maceral Composition of Cretaceous Coals of the Canadian Cordillera*. International Journal of Coal Geology, 33, pp 135-151.

Classes, Geology. (2010). *Slickensides*. [Consult. 20 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geol326/photos.html>>.

Coal, Underground. (2010). [Consult. 1 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.undergroundcoal.com.au/>>

Cramez, Carlos. (2006). *Salt Tectonics Glossary*. Universidade Fernando Pessoa, Porto.

Creation, Answers in. (2010). *Answers In Creation Online Geology Curriculum*. [Consult. 20 Junho 2010]. Disponível em WWW: <http://www.answersincreation.org/curriculum/geology/geology_chapter_5.htm>.

Engenharia, Geologia de. [s.d.]. *Sebenta*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Engineers, Geology for. (2010). *Fault Structures*. [Consult. 20 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://homepage.usask.ca/~mjr347/prog/geoe118/geoe118.052.html>>.

Fernandes, Paulo. (2004). *Evolução da Matéria Orgânica: da Original aos Carvões e Petróleo*. V Encontro de Professores de Geociências do Algarve, Outubro de 2004, Vila Real de Santo António.

Gomes dos Santos, Renata. (2008) *Caracterização Hidrogeológica e Hidrogeoquímica da Área Mineira de Germunde, Pejão*. Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico.

Gonzatti, Clovis. (2007). *Proposta para a Estimativa da Resistência à Compressão Uniaxial in situ de Camadas de Carvão com a Utilização de Geofísica*. Tese de Doutoramento. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Larsen, J.W.. (2004). *The Effects of Dissolved Carbon Dioxide on Coal Structure and Properties*. International Journal of Coal Geology, 57, pp 63-70.

Laubach, S.E. [et al.]. (1998). *Characteristics and Origins of Coal Cleat: A Review*. International Journal of Coal Geology, 35, pp 175-207.

Levine, Jeffrey R.. (1993). *Exploring Coalbed Methane Reservoirs*. Short Course, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.

Levine, Jeffrey R.. (1996). *Model Study of the Influence of Matrix Shrinkage on Absolute Permeability of Coalbed Reservoirs*. The Geological Society, Special Publications, v. 109, pp 197-212, Londres.

Martins, Bruno. (2009). *Obtenção de Parâmetros Geomecânicos para o Carvão a Grande Profundidade*. Tese de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade do Minho.

- Meaney, Kevin; Patterson, Lincoln. (1996). *Relative Permeability in Coal*. SPE Journal, v. 29, 735-742.
- Oliveira, Leonel. (1997). *Carvão*. Nova Enciclopédia Larousse, Círculo de Leitores, Lisboa.
- Pestana, Dinis Duarte; Velosa, Sílvio Filipe. (2008). *Introdução à Probabilidade e à Estatística – Volume 1*. Fundação Calouste Gulbenkian, 3ª Edição, Lisboa.
- R.M.. (2003). *Energias Fósseis*. [Consult. 11 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://geologia.fc.ul.pt/Aulas/Recursos%20Minerais/EnergiaCarvaoPetrolGasHidratos-Impr.pdf>>
- Radinsky, A.P., [et al.]. (2004). *Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal*. International Journal of Coal Geology, 59, pp 245-271.
- Rocha, Manuel. (1981). *Mecânica das Rochas*. LNEC, Lisboa.
- Rojey, A. [et al.]. (1997). *Natural Gas – Production, Processing, Transport*. Éditions Technip, Paris.
- Siemons, Nikolai. (2007). *Carbon Dioxide Transport and Retention in Coal*. Tese de Doutorado, Technische Universiteit Delft.
- Silva, Antônia. (2005). *Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Activado em Pó (CAP) Produzido no Brasil*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília.
- Stopes, Marie Carmichael. (1935). *On the Petrology of banded bituminous coals*. Fuel, 4, pp 4-13.
- Suárez-Ruiz, Isabel; Crelling, John C.. (2008). *Applied Coal Petrology – The Role of Petrology in Coal Utilization*. Academic Press – Elsevier, Califórnia.
- Teixeira, José Gaspar. (1976). *Da Energia que Temos à Energia que Queremos*. INCM, Lisboa.
- Vargas, Eurípedes do Amaral. (2008). *Simulação de Processos de Armazenamento de CO₂ em Meios Geológicos*. Relatório Final, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- Velho, José Lopes. (2006). *Os Recursos Minerais. Uma Visão Geo-Histórica*. Palimage Editores, Viseu.
- Viete, D.R.; Ranjith, P.G.. (2005). *The effect of CO₂ on the geomechanical and permeability behavior of brown coal: Implications for coal seam CO₂ sequestration*. International Journal of Coal Geology, 66, pp 204-216.
- Wikipédia, a enciclopédia livre. (2010c). *Carvão Mineral*. Wikimedia Foundation, Flórida, Rev. 4 Maio 2009. [Consult. 11 Junho 2010]. Disponível em WWW: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Carv%C3%A3o_mineral>.
- Wikipédia, a enciclopédia livre. (2010d). *Dike (geology)*. Wikimedia Foundation, Flórida, Rev. 3 Junho 2010. [Consult. 18 Junho 2010]. Disponível em WWW: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Dike_\(geology\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Dike_(geology))>.

CAPÍTULO 4

- Bachu, Stefan. (2003). *Screening and Ranking of Sedimentary Basins for Sequestration of CO₂ in Geologic Media in Response to Climate Change*. Environmental Geology, 44 (3), 277-289.

- Baecher, Gregory B.; Christian, John T.. (2003). *Reliability and Statistics in Geotechnical Engineering*. 1ª Edição. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.
- Benson, Sally M.. (2005). *Carbon Dioxide Capture and Storage: Overview with an Emphasis on Geological Storage*. Tutorial Presented at the AGU Annual Meeting, 5/Dezembro/2005, San Francisco.
- Bildstein, O; [et al.]. (2008). *Safety Assessment Tools for CO₂ Storage*. CEA – Brazil CO₂ meeting in Cadarache, 19/Maio/2008.
- Bland, D.. (1992). *Coalbed Methane from the Fruitland Formation, San Juan Basin, New Mexico*. North Mexico Geological Society 43rd Annual Conference.
- Bridge7. (2010). [Consult. 20 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.bridge7.com/grand/log/gen/casedhole/cbl.htm>>.
- Caldeira, Lurdes. (2005). *Metodologias de Análise de Risco. Aplicações em Geotecnia*. 2^{as} Jornadas Luso-Espanholas de Geotecnia. LNEC, Lisboa.
- Celia, Michael A.; [et al.]. (2006). *Implications of Abandoned Wells for Site Selection*. Princeton University
- Desroches, Jean. (2009). *CO₂ Storage Wells – The Main Risk Under Control*. ESF-FWF-LFUI Conference on CO₂ Geological Storage, 22-27/Novembro/2009, Obergurgl.
- Desroches, Jean; Jammes, Laurent; Berard, Thomas. (2006). *Building a Mechanical Earth Model for Storage Integrity*. CO₂SC Symposium, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 20-22/Março/2006.
- Duguid, Andrew; [et al.]. (2007). *MMV Technologies for Effective and Efficient Monitoring of Geologic Carbon Capture and Storage Projects*. GWPC/US EPA CO₂ MMV Workshop, 16/Fevereiro/2008, Nova Orleães.
- Faber, Michael Havbro. (2005). *Risk and Safety in Civil Engineering*. Lecture Notes. Swiss Federal Institute of Technology, ETHZ, Zürich.
- Fernandes, Paulo. (2004). *Evolução da Matéria Orgânica: da Original aos Carvões e Petróleo*. V Encontro de Professores de Geociências do Algarve, Outubro de 2004, Vila Real de Santo António.
- Gerard, Bruno; [et al.]. (2006). *Well Integrity in CO₂ Environments: Performance, Risk, and Technologies*. CO₂SC Symposium, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 20-22/Março/2006
- Gomes dos Santos, Renata. (2008) *Caracterização Hidrogeológica e Hidrogeoquímica da Área Mineira de Germunde, Pejão*. Tese de Doutorado, Instituto Superior Técnico.
- Gunter, W.D., [et al.]. (1998) Large carbon dioxide sinks: their role in the mitigation of greenhouse gases from an international, national (Canada) and provincial (Alberta) perspective, Appl. Energy 61, 209-227.
- Heidug, Wolfgang. (2006). *A Matter of Permanence: Geological Storage of CO₂ and Emission Trading Frameworks*. www.iea.org/Textbase/work/2006/ghget/Heidug.pdf.
- Holloway, S.; [et al.]. (2005). *A review of Natural CO₂ Occurrences and Releases and their Relevance to CO₂ Storage*. BGS External Report CR/05/104, British Geological Survey, Keyworth, Nottingham.

- IEA – International Energy Agency. (2002). *Carbon Dioxide Chemistry and Properties*. <http://www.ieagreen.org.uk>.
- IEA – International Energy Agency. (2008). *CO₂ Capture and Storage – A Key Carbon Abatement Option*. IEA, Head of Communication and Information Office, Paris.
- IEA – International Energy Agency. (2009). *Natural and Industrial Analogues for Geological Storage of Carbon Dioxide*. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Denver.
- Larsen, J.W.. (2004). *The Effects of Dissolved Carbon Dioxide on Coal Structure and Properties*. International Journal of Coal Geology, 57, pp 63-70.
- Lewis, C.. (2002). *CO₂ Capture and Geologic Storage*. IOGCC and the U.S. Department of Energy (DOE) held a meeting presentations, Alta, Utah.
- Lippmann, M.J.; Benson, S.M.. (2003). *Relevance of underground natural gas storage to geologic sequestration of carbon dioxide*. Department of Energy's Information Bridge, U.S. Government Printing Office (GPO). [Consult. 20 Junho 2010]. Disponível em WWW: <<http://www.osti.gov/dublincore/ecd/servlets/purl/813565-MVm7Ve/native/813565.pdf>>.
- Longo, Simone. (2006). *Análise e Gestão do Risco Geotécnico em Túneis*. Tese de Doutorado. Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa.
- Martins, Bruno. (2009). *Obtenção de Parâmetros Geomecânicos para o Carvão a Grande Profundidade*. Tese de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade do Minho.
- Murray, D.. (1993). *Coalbed Methane Reservoir Evaluation and Completion Technology*. Atlas of Major Rocky Mountain Gas Reservoirs, New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources, pp. 88-189.
- Myer, Larry. (2003). *Geomechanical Risks in Coal Bed Carbon Dioxide Sequestration*. Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Piessens, Kris; Dusaer, Michiel. (2002). *Feasibility of CO₂ sequestration in coal mines*.
- Piessens, Kris; Dusaer, Michiel. (2003a). *CO₂-Sequestration in Abandoned Coal Mines*. Royal Belgian Institute for Natural Sciences, Geological Survey of Belgium.
- Piessens, Kris; Dusaer, Michiel. (2003b). *The Vertical Reservoir Simulator CO₂-VR*. Royal Belgian Institute for Natural Sciences, Geological Survey of Belgium.
- Price, P.N., [et al.]. (2007). *Carbon Sequestration Risks and Risk Management*. Environmental Energy Technologies Division, Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Radinsky, A.P., [et al.]. (2004). *Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal*. International Journal of Coal Geology, 59, pp 245-271.
- Rutqvist, Jonny; Birkholzer, Jens; Tsang, Chin-Fu. (2006). *Modeling of Geomechanical Processes During Injection in Multilayered Reservoir-Caprock System and Implications on Site Characterization*. CO₂SC Symposium, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 20-22/Março/2006.
- Russell, S.; Norvig, P.. (2003). *Artificial Intelligence. A Modern Approach*. Second Edition. Prentice Hall Series in Artificial Intelligence.
- Shi, J.Q.; Durucan, S.. (2005). *CO₂ Storage in Deep Unminable Coal Seams*. Oil & Gas Science Technology, Vol. 60, No. 3, pp 547-558.

- Siemons, Nikolai. (2007). *Carbon Dioxide Transport and Retention in Coal*. Tese de Doutoramento, Technische Universiteit Delft.
- Silva, Cristina. (2001). *Controlo da Segurança de Túneis Ferroviários: Desenvolvimento de Metodologias de Apoio e de Sistemas Baseados em Conhecimento*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Sousa, Luís Ribeiro; Sousa, Rita Leal; Silva, Cristina. (2009). *Use of Artificial Intelligence Techniques in Tunnel Maintenance*. Workshop on Tunnels for High Speed Railways, Porto, pp. 111-124.
- Sousa, Rita Leal. (2010). *Risk Analysis for Tunneling Projects*. Tese de Doutoramento, Massachusetts Institute of Technology.
- Teixeira, José Gaspar. (1976). *Da Energia que Temos à Energia que Queremos*. INCM, Lisboa.
- van Tongeren, Peter; Laenen, Ben. (2001). *Residual Space Volumes in Abandoned Subsurface Coalmines of the Campine Basin (Northern Belgium)*. Vito-report ordered by NITG-TNO, GESTCO 3, 38 p.
- Vargas, Eurípedes do Amaral. (2008). *Simulação de Processos de Armazenamento de CO₂ em Meios Geológicos*. Relatório Final, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- Wright, G.; Majek. (1998). *Chromatograph, RTU Monitoring of CO₂ Injection*. Oil and Gas Journal, 20/Julho/1998.